



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Lucas Pinto Heckert Bastos

**Estratigrafia química aplicada à Formação Codó (Aptiano/Albiano
da Bacia do Parnaíba)**

Rio de Janeiro

2017

Lucas Pinto Heckert Bastos

Estratigrafia química aplicada à Formação Codó (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba)

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias

Orientador: Prof. Dr. Egberto Pereira

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

B327 Bastos, Lucas Pinto Heckert.
Estratigrafia química aplicada à Formação Codó (Aptiano-
Albiano da Bacia do Parnaíba) / Lucas Pinto Heckert Bastos. –
2017.
69f.: il.

Orientador: Egberto Pereira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Geologia estratigráfica – Cretáceo – Parnaíba, Rio, Bacia (PI
e MA) – Teses. 2. Geoquímica – Parnaíba, Rio, Bacia (PI e MA) –
Teses. 3. Paleogeografia – Parnaíba, Rio, Bacia (PI e MA) – Teses.
4. Sedimentação e depósitos – Parnaíba, Rio, Bacia (PI e MA) –
Teses. I. Pereira, Egberto. II. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 551.763:550.4(812.1/.2)

Bibliotecária responsável: Taciane Ferreira da Silva / CRB-7: 6337

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Lucas Pinto Heckert Bastos

Estratigrafia química aplicada à Formação Codó (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba)

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração:

Aprovada em 22 de fevereiro de 2017

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Egberto Pereira (Orientador)

Faculdade de Geologia – UERJ

Prof. Dr. René Rodrigues

Faculdade de Geologia – UERJ

Dra. Milene Freitas Figueiredo

CENPES-PETROBRAS

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Éber e Lucia com quem compartilho a alegria e satisfação de desenvolver este trabalho pois sempre me apoiaram e incentivaram, nunca deixando que as dificuldades me fizessem desistir. À minha irmã pela cumplicidade e amizade, sempre me ajudando com minhas dúvidas e questionamentos sobre o mundo acadêmico. Agradeço a todos os meus familiares que de alguma forma me incentivaram e de alguma forma contribuíram para que eu prosseguisse no mundo acadêmico.

Agradeço ao prof. Dr. Egberto Pereira pela orientação ao longo do mestrado estando sempre aberto a discussões em prol do meu desenvolvimento acadêmico e desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço ao prof. Dr René pelos diálogos instrutivos e por sempre estar disponível a atender as minhas dúvidas e questionamentos.

Agradeço ao corpo técnico da UERJ em especial ao do LGQM que incessantemente trabalha visando a excelência dos resultados.

Ao INCT de óleo e gás (INOG) pelo acesso as amostras, permitindo o desenvolvimento da pesquisa.

À CAPES e ao CNPq pelo financiamento da pesquisa e ao CPRM e DNPM-PE pelo acesso as amostras.

RESUMO

BASTOS, Lucas Pinto Heckert. *Estratigrafia química aplicada à Formação Codó (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba)*. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018

O registro sedimentar do Cretáceo brasileiro reflete um período evolutivo de extrema importância no contexto da evolução geotectônica da plataforma Sulamericana. A Formação Codó (Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba) registra espessos pacotes de folhelhos, além de outras fácies evaporíticas, carbonáticas e siliciclásticas. Os referidos folhelhos foram analisados, utilizando-se dados geoquímicos (Carbono Orgânico Total, Pirólise Rock-Eval e Biomarcadores) e isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica, visando contribuir para a caracterização do ambiente deposicional dessa unidade, bem como ajudar no entendimento da evolução paleogeográfica do Cretáceo brasileiro. Também foram gerados dados de isótopos estáveis de Nitrogênio que foram interpretados tendo como suporte os outros métodos já mencionados. A avaliação sob a ótica do ciclo do Nitrogênio sugere que os principais processos dominantes no paleoambiente foram a desnitrificação e a volatilização da amônia. A presença de indicadores geoquímicos marinhos, associados às evidências de hipersalinidade, bem como o arranjo faciológico, levaram a interpretação de um modelo de golfo como possível sítio deposicional dessa unidade, denominado informalmente no trabalho como Golfo Codó.

Palavras-chave: Estratigrafia química. Geoquímica orgânica. Bacia do Parnaíba. Formação Codó. Aptiano.

ABSTRACT

BASTOS, Lucas Pinto Heckert Bastos. *Chemostratigraphy applied to Codó Formation (Aptian/Albian record from Parnaíba Basin)*. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018

The sedimentary record of Brazilian Cretaceous reflects an evolutionary period of extreme importance in the context of the tectonic evolution of the South American platform. The Codó Formation (Aptian/Albian of the Parnaíba Basin) records thick shales packages, and other evaporitic, carbonate and siliciclastic facies. These shales were analyzed using geochemical methods (Total Organic Carbon, Pyrolysis Rock-Eval and Biomarkers) and carbon stable isotopes of organic matter, to help in the characterization of the depositional environment of this unit, as well to contribute to the understanding of the paleogeographic evolution of the Brazilian Cretaceous. Nitrogen stable isotopes was applied and the evaluation from the perspective of the Nitrogen cycle suggests that the main dominant processes in the paleoenvironment were denitrification and volatilization of ammonia. The presence of marine geochemical indicators, coupled with evidence of hypersalinity and the facies arrangement, led the interpretation of a model of the Gulf as possible depositional settings of this unit, called informally at this study as Codó Gulf.

Keywords: Chemostratigraphy. Organic geochemistry. Parnaíba Basin. Codó Formation. Aptian

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mapa de localização da Bacia do Parnaíba.....	12
Figura 2 –	Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba.....	14
Figura 3 –	Divisão da Formação Codó proposta por Mesner & Woldrige (1964)	16
Figura 4 –	Modelo deposicional proposto por Mendes (2007).....	17
Figura 5 –	Analizador elementar LECO SC-632 do LGQM-UERJ.	20
Figura 6 –	Equipamento Rock Eval VI	21
Figura 7 –	Sala de isótopos estáveis do LGQM-UERJ.....	23
Figura 8 –	Sala de cromatografia do LGQM-UERJ.....	26
Figura 9 –	Diagrama tipo Van Krevelen.....	28
Figura 10 –	Teores de carbono orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre total para amostras do Furo 1-UN-24-PI.....	33
Figura 11 –	Teores de Carbono Orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre total para amostras do Furo 1-UN-32-PI.....	33
Figura 12 –	Teores de COT e os valores obtidos através da Pirólise Rock-Eval para o Furo 1-UN-24-PI.....	35
Figura 13 –	Teores de COT e os valores obtidos através da Pirólise Rock-Eval para o Furo 1-UN-32-PI.....	36
Figura 14 –	Unidades quimioestratigráficas (Furo 1-UN-24-PI).....	38
Figura 15 –	Diagrama modificado de Van Krevelen (Furo 1-UN-24).....	39
Figura 16 –	Correlação entre isótopos estáveis de carbono orgânico e COT.....	40
Figura 17 –	Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade A.....	42
Figura 18 –	Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade B.....	45
Figura 19 –	Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade C.....	47
Figura 20 –	Série dos esteranos regulares C27, C28, C29 e C30.....	48
Figura 21 –	Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade D.....	50

Figura 22 – Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade E.....	52
Figura 23 – Comparação do sinal isotópico do Nitrogênio total e Nitrogênio orgânico.....	55
Figura 24 – Variação do sinal isotópico do Nitrogênio no Furo 1-UN-24-PI.....	56
Figura 25 – Correlação entre $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$	57
Figura 26 – Correlação entre COT e $\delta^{15}\text{N}$	58
Figura 27 – Seaway proposto por Arai (2014) e modelo de golfo com períodos de restrição proposto no presente estudo.....	61

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	10
1	OBJETIVO	11
2	O REGISTRO APTIANO/ALBIANO DA BACIA DO PARNAÍBA (FORMAÇÃO CODÓ)	12
3	MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1	Métodos analíticos	19
3.1.1	<u>Carbono orgânico total (COT), Enxofre total (S) e Resíduo insolúvel (RI)</u>	19
3.1.2	<u>Pirólise Rock Eval</u>	21
3.1.3	<u>Isótopos estáveis de carbono orgânico e Nitrogênio total</u>	22
3.1.4	<u>Biomarcadores</u>	25
3.1.4.1	Extrato orgânico.....	25
3.1.4.2	Cromatografia líquida.....	25
3.1.4.3	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM).	26
4	FUNDAMENTOS PARA INTERPRETAÇÃO	27
4.1	Carbono Orgânico total, Enxofre Total, Resíduo Insolúvel	27
4.2	Pirólise Rock Eval	28
4.3	Isótopos estáveis de carbono orgânico	29
4.4	Biomarcadores	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	Carbono orgânico total, enxofre total, resíduo insolúvel	32
5.2	Pirólise Rock Eval	34
5.3	Evolução térmica	36
5.4	Unidades quimioestratigráficas	37
5.4.1	<u>Unidade quimioestratigráfica A</u>	39
5.4.2	<u>Unidade quimioestratigráfica B</u>	43
5.4.3	<u>Unidade quimioestratigráfica C</u>	46
5.4.4	<u>Unidade quimioestratigráfica D</u>	49
5.4.5	<u>Unidade quimioestratigráfica E</u>	51
5.5	Sinal isotópico do nitrogênio	53
5.5.1	<u>Interpretação do sinal isotópico do nitrogênio no furo 1-UN-24-PI</u>	54

5.6	Modelo deposicional.....	59
	CONCLUSÕES.....	62
	REFERÊNCIAS.....	64

INTRODUÇÃO

O registro sedimentar do Cretáceo da Bacia do Parnaíba se insere em um período crucial da evolução da margem equatorial brasileira. O estudo da Formação Codó, depositada durante o Aptiano/Albiano (VAZ *et al*, . 2007), é importante para o entendimento da paleogeografia e da dinâmica de sedimentação da margem equatorial, contribuindo para a melhor compreensão do processo de evolução da plataforma Sul-Americana.

A Formação Codó abrange uma área de 170 000 km² com a espessura máxima de 180 metros e está inserida na Supersequência Cretácea da Bacia do Parnaíba, tendo sido depositada no Neo-aptiano/ Eo-albiano (VAZ *et al*, . 2007). Nesta Formação ocorrem folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenitos, sendo frequente níveis de sílex e estromatólito (VAZ *et al*, . 2007).

A interpretação paleoambiental para essa formação, entretanto, ainda não é consensual no meio científico. A discussão sobre a influência marinha e a existência de lagos hipersalinos sempre foi um ponto de divergência entre os diversos autores que estudaram esta unidade (RODRIGUES, 1995; BASTOS *et al*, 2014; BAHNIUK *et al*, 2015).

1 OBJETIVO

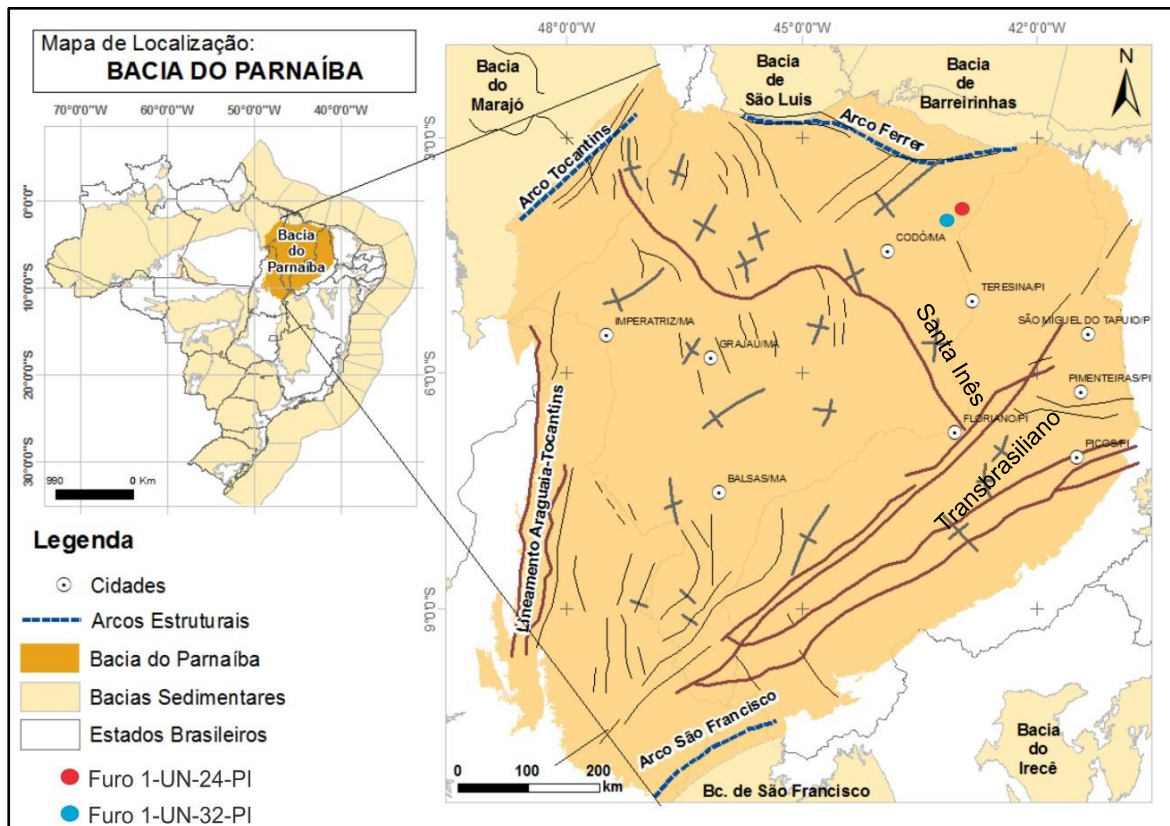
O objetivo principal do estudo é avaliar e caracterizar as mudanças paleoambientais que ocorreram na Bacia do Parnaíba durante o Aptiano/Albiano utilizando métodos da geoquímica orgânica (Carbono Orgânico Total, Pirólise *Rock Eval* e biomarcadores) e isótopos estáveis de Carbono Orgânico Total (COT), com base nos fundamentos da estratigrafia química.

Objetiva-se, também, propor uma análise do comportamento isotópico do nitrogênio total presente nas amostras, tendo como suporte a análise dos parâmetros geoquímicos e isotópicos supracitados, de forma a diagnosticar os principais processos que podem ter influenciado a composição isotópica do Nitrogênio.

2 O REGISTRO ESTRATIGRÁFICO APTIANO/ALBIANO DA BACIA DO PARNAÍBA (FORMAÇÃO CODÓ)

A Bacia do Parnaíba está localizada na porção noroeste do nordeste brasileiro (Figura 01), ocupando uma área com cerca de 600.000 km² com espessura chegando a 3500 metros no depocentro (VAZ *et al*, 2007).

Figura 01 - Mapa de localização da Bacia do Parnaíba



Legenda: Mapa da Bacia do Parnaíba e a sua localização no território brasileiro, destacando as principais feições estruturais. A localização dos furos estudados encontra-se assinalada em vermelho (Furo 1-UN-24-PI) e em azul (Furo 1-UN-32-PI).

Fonte: O AUTOR, 2017.

A bacia é limitada ao norte pelo Arco Ferrer-Urbano, a leste pela falha de Tauá, a sudeste pelo Lineamento Senador Pompeu, a oeste pelo Lineamento Tocantins-Araguaia e a noroeste pelo Arco Tocantins (Figura 01) (GÓES & FEIJÓ 1994). Apresenta três feições morfo-estruturais significativas: os lineamentos Pico-Santa Inês, Marajó-Parnaíba e a zona de falhas Transbrasiliana (VAZ *et al*, 2007).

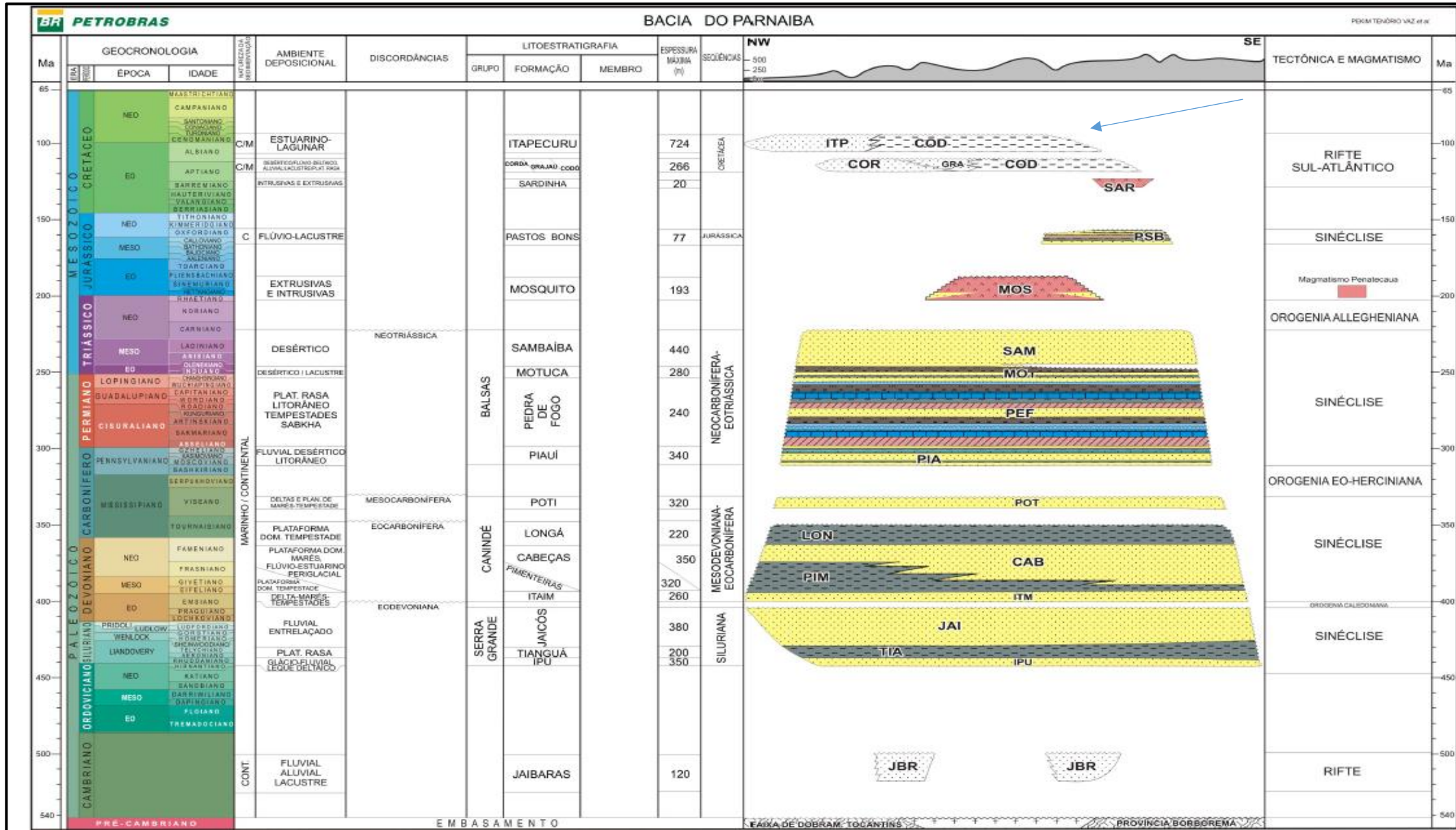
O início de sua subsidência é associado a deformações e a eventos térmicos tardios do Ciclo Brasileiro. Após a orogenia Brasileiro, a reativação rúptil de

estruturas dúcteis gerou falhas normais que experimentaram múltiplos estágios de reativação. Estudos geofísicos apontaram a existência de estruturas grábenformes, as quais teriam controlado o depocentro inicial da bacia (ALMEIDA *et al*, 2000; OLIVEIRA e MOHRIAK, 2003; CASTRO *et al*, 2016). O desenvolvimento da bacia ocorreu em um estágio de estabilização da Plataforma Sul-Americana com a deposição sobre embasamento continental (ALMEIDA *et al*, 2000).

O registro sedimentar da Bacia do Parnaíba é disposto em cinco Supersequências: Siluriana, Mesodevoniana-Eocarbonífera, Neocarbonífera-Eotriássica, Jurássica e Cretácea; essas são delimitadas por discordâncias que ocorrem em toda ou grande parte da bacia (VAZ *et al*, 2007)(Figura 02).

A Formação Codó está inserida na Supersequência Cretácea da Bacia do Parnaíba, tendo sido depositada no Neo-aptiano/Eo-albiano (ANTONIOLI, 2001; VAZ *et al*, 2007) e abrange uma área de 170.000 km² com a espessura máxima de 180 metros (LIMA *et al*, 1978). Nesta formação ocorrem folhelhos, calcários, siltitos, gipsita/anidrita e arenitos, sendo frequentes níveis de sílex e estromatólitos(VAZ *et al*, 2007).

Figura 02- Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba



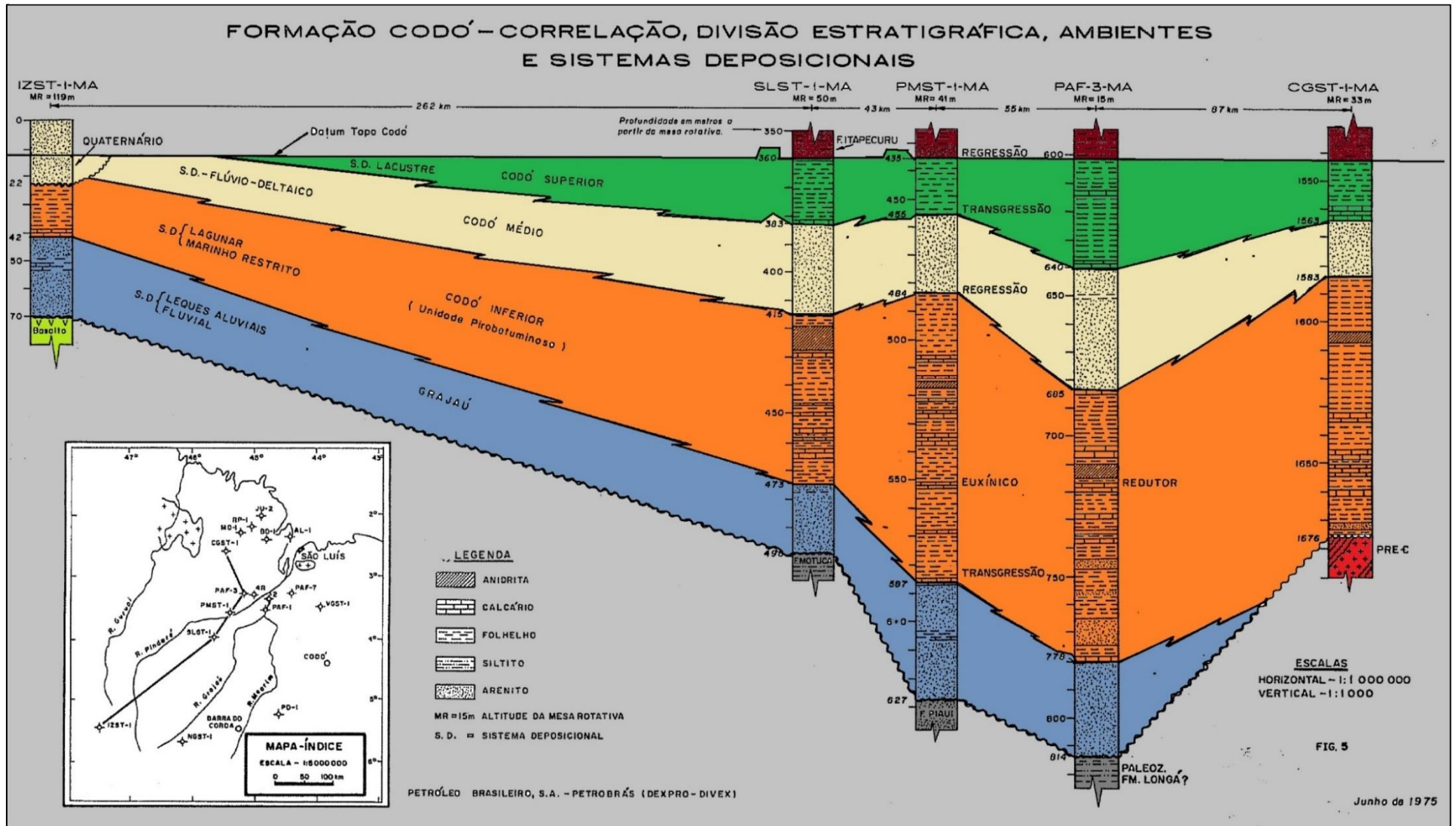
Legenda: Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba. A supersequência cretácea (indicada pela seta azul) agrupa as formações Corda (COR), Grajaú (GRA), Codó (COD) e Itapecuru (ITP).

Fonte: VAZ et al, 2007.

A Formação Codó foi inicialmente subdividida em três membros com base em dados paleontológicos e variações litológicas (Figura 03). O membro inferior foi associado a um ambiente lagunar e marinho restrito; o membro médio a um ambiente flúvio-deltaico e o membro superior, lacustre com um evento transgressivo na base (MESNER & WOOLDRIGE, 1964).

A divisão com base em parâmetros geoquímicos foi proposta por RODRIGUES (1995), que utilizou dados de Pirólise *Rock-Eval*, teores de carbonatos e de carbono orgânico total, isótopos estáveis de carbono orgânico além dos derivados da matéria orgânica solúvel (biomarcadores). Com base nos dados de geoquímica orgânica, RODRIGUES (1995) dividiu a Formação Codó em cinco intervalos quimioestratigráficos. Segundo o autor, a restrição do ambiente e o consequente aumento da taxa de evaporação foram fatores condicionantes para o aumento da salinidade. Por outro lado, a ocorrência de inundações marinhas permitiu o aumento da profundidade e estratificação da coluna d` água, melhorando as condições de preservação da matéria orgânica, principalmente para o intervalo 3, definido pelo autor.

Figura 03- Divisão da Formação Codó proposta por MESNER e WOOLDRIGE, 1964



Legenda: Divisão da Formação Codó proposta por MESNER e WOOLDRIGE (1964) e identificada por FERNANDES & DELLA PIAZZA (1978) para correlacionar poços perfurados na Bacia do Parnaíba. Nesse modelo, foram utilizados dados litológicos e paleontológicos que permitiram, segundo os autores, identificar transgressões marinhas na Bacia do Parnaíba durante o Aptiano/Albiano.

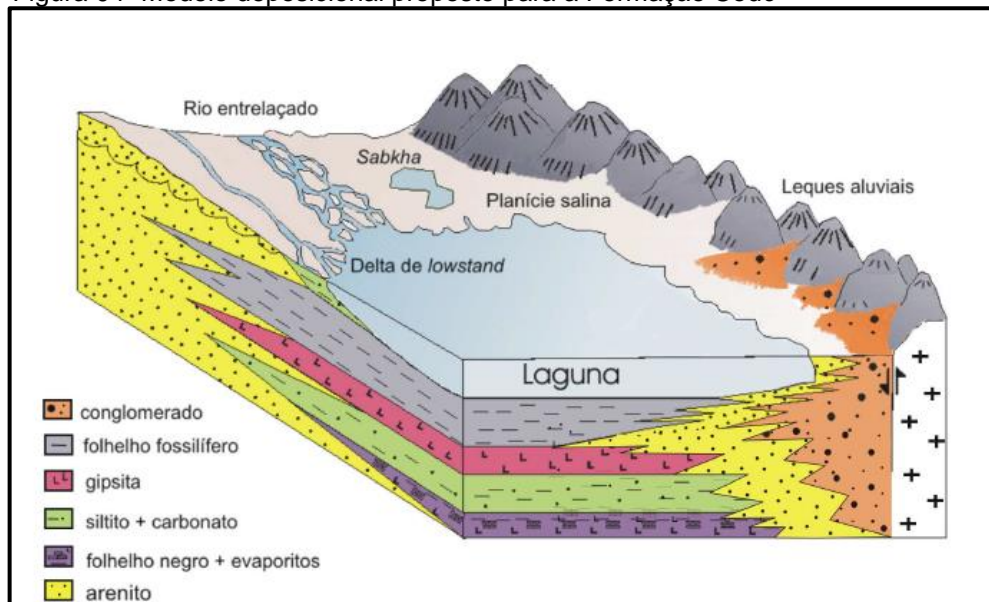
Fonte: Modificada de FERNANDES & DELLA PIAZZA, 1978

O modelo de invasão marinha foi defendido também por MAISEY (2000) que, através da reconstrução biogeográfica utilizando a distribuição de fósseis de peixes marinhos cretáceos em bacias do nordeste brasileiro, caracterizou um *seaway* equatorial que teria atingido e influenciado a dinâmica de sedimentação nessas bacias.

Posteriormente, ANTONIOLI (2001), através da identificação de dinoflagelados da ecozona *Subitilisphaera* no registro Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba, propôs uma invasão marinha aptiana que teria ocorrido de oeste para leste.

MENDES (2007), através da análise faciológica do furo 1-UN-24-PI, identificou sete associações de fácies, entre elas um sistema lacustre hipersalino (Sucessão de Fácies 2 e 3), cujas características passam de um sistema hipersalino para um ambiente deltaico (Figura 04). O autor também aponta para uma possível conexão marinha (Sucessão de fácies 6). A ingressão marinha, segundo MENDES (2007), teria ocorrido somente no topo da formação, não tendo a mesma ocorrida na base da unidade como inicialmente proposto por análises litológicas realizadas por FERNANDEZ & PIAZZA (1978).

Figura 04- Modelo deposicional proposto para a Formação Codó



Legenda: Modelo deposicional proposto por MENDES (2007). O autor propõe um modelo em que ora atuaram sistemas continentais como flúvio-deltaico, flúvio-lacustre e *sabkha* e ora atuaram sistemas lagunares.

Fonte: MENDES (2007)

Em estudo posterior, LINDOSO *et al*, (2013) identificaram em afloramentos próximos à cidade de Brejo (MA) uma nova espécie de crustáceo, o isópode

codoisopus brejensis. Segundo os autores, tal identificação reforça a caracterização de um paleoambiente marinho/lacustre para a Formação Codó.

O modelo proposto por ARAI (2014) sugere que águas tetianas teriam chegado às bacias da margem continental através de um *seaway* que atingiu a atual região Nordeste do Brasil, deixando seu registro nas bacias de São Luís (Formação Codó), Parnaíba (Formação Codó), Araripe (Formação Santana), Tucano (Formação Marizal), Sergipe (Formação Riachuelo) e Camamu (Formação Algodões).

Em estudo posterior, BAHNIUK *et al*, (2015) utilizou dados sedimentológicos e geoquímicos para caracterizar os estromatólitos da borda oeste da Bacia do Parnaíba, interpretando-os como formados em um sistema restrito lacustre sem influência marinha, concordando com a hipótese de PAZ & ROSSETI (2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas foram coletadas de dois furos de sondagens (1-UN-24-PI e 1-UN-32-PI) que registram a seção Aptiano/Albiano da Bacia do Parnaíba. A distância entre os furos é de aproximadamente 40 Km.

Os furos foram perfurados no ano de 1978 em um convênio entre o CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais) e DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), que tinha como objetivo analisar a ocorrência de carvão mineral na Bacia do Parnaíba.

Os dados geoquímicos e isotópicos apresentados no presente estudo foram obtidos através da análise de 106 amostras do Furo 1-UN-24-PI e 64 amostras do Furo 1-UN-32-PI realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da UERJ.

3.1 Métodos analíticos

3.1.1 Carbono Orgânico total (COT), Enxofre total (S) e Resíduo insolúvel (RI)

As análises de Carbono Orgânico Total e Enxofre Total foram realizadas no analisador elementar LECO SC-632 (Figura 05).

Figura 05 - Analisador elementar LECO SC-632 do LGQM-UERJ.



Legenda: Analisador elementar LECO SC-632 do LGQM-UERJ. Neste equipamento são feitas as quantificações de Carbono Orgânico Total e Enxofre Total.

Fonte: ALFERES, 2011

Para essas análises foi necessário retirar o carbono inorgânico das amostras. Cerca de 5g de amostra foi pulverizada em um gral de ágata e peneirada em peneira de 80 *mesh*. Pesou-se 250 mg de material em uma barquinha de porcelana porosa. As barquinhas foram então colocadas em bandejas de vidro onde sofreram ataque com solução de ácido clorídrico 50% (v/v) por um período de 24 horas com a posterior lavagem das amostras com água destilada. As amostras foram secas em estufa e pesadas novamente para o cálculo de resíduo insolúvel (RI). O resíduo insolúvel foi inserido no analisador elementar no qual foi submetido a um processo de combustão para determinação dos teores de carbono orgânico e enxofre na rocha sedimentar.

O CO₂ liberado é detectado por um detector infravermelho, e a sua quantidade expressa em porcentagem de peso relativo à amostra original. A quantidade de CO₂ liberado é diretamente proporcional à quantidade de carbono orgânico presente na rocha. O enxofre total também é detectado pelo detector infravermelho, entretanto na forma de SO₂.

Assim, essa análise permite determinar a quantidade de carbono orgânico, enxofre e teor de carbonatos (resíduo insolúvel) presente na amostra.

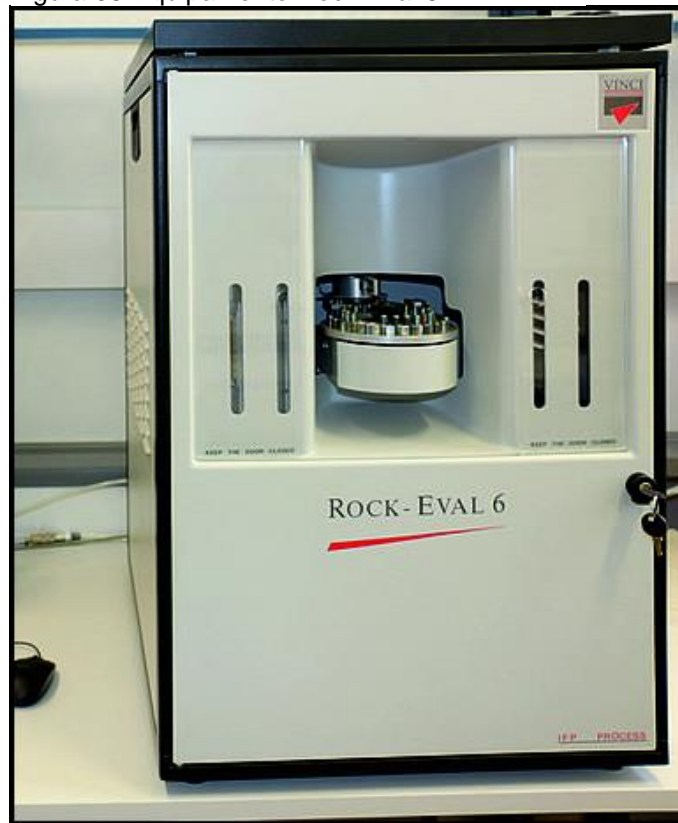
Após a quantificação do carbono orgânico, as amostras que apresentaram valores próximos ou maiores que 1% foram enviadas para a análise de pirólise *Rock Eval*, visando obter informações sobre a evolução térmica e as características da matéria orgânica.

3.1.2 Pirólise *Rock - Eval*

A pirólise *Rock - Eval* é um método que permite analisar e caracterizar possíveis rochas geradoras de óleo e gás. Por ser rápida, eficiente e produzir bons resultados a um custo mais baixo, é amplamente utilizada na geoquímica orgânica.

As análises de Pirólise Rock Eval no presente estudo seguiram por base os procedimentos descritos por ESPITALIÉ *et al*, (1977), sendo utilizado o equipamento *Rock - Eval 6* (Figura 06).

Figura 06-Equipamento Rock Eval 6.



Legenda: Equipamento Rock Eval 6. O equipamento, através do aquecimento progressivo, fornece dados sobre a evolução térmica da rocha.

Fonte: ALFERES, 2011

São utilizadas 100 mg de amostra pulverizada e peneirada em peneira 80 *mesh* que são submetidas a um aquecimento progressivo em atmosfera inerte (Hélio ou Nitrogênio), determinando-se:

- a) A quantidade de hidrocarbonetos livres já presentes na amostra (pico S₁) gerados até 350°C;
- b) A quantidade de hidrocarbonetos que foram gerados pelo aumento da temperatura de forma artificial no equipamento (pico S₂) entre 350 e 550 ° C. Os valores de T_{máx} (Temperatura máxima) correspondem ao valor da temperatura no topo do pico S₂;
- c) O pico S₃ indica a quantidade de CO₂ liberado entre 250 e 390°C, fornecendo a quantidade de oxigênio presente na amostra.

Os Índices de Hidrogênio e Oxigênio também podem ser calculados (IH = $S_2/COT \times 100$; expresso em mg de HC/g de COT; IO = $S_3/COT \times 100$; expresso em mg de CO₂/g de COT).

3.1.3 Isótopos estáveis de Carbono Orgânico e Nitrogênio total

As análises de isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total foram realizadas em um espectrômetro de massa DELTA V Advantage IRMS (Thermo Fisher), acoplado a um analisador elementar EA-1112 (Thermo Fisher)(Figura 07).

Figura 07- Sala de isótopos estáveis do LGQM-UERJ



Legenda: Sala de isótopos estáveis do LGQM-UERJ onde foram realizadas as análises de isótopos estáveis de carbono orgânico e nitrogênio total.

Fonte: ALFERES, 2011

Para a análise de isótopos estáveis de Carbono Orgânico, utilizou-se aproximadamente 1,0 mg de amostra pré-acidificada com HCl (ácido clorídrico) a 50%. Assim, as análises foram realizadas sobre a fração orgânica preservada. O resíduo insolúvel foi acondicionado em cápsula de estanho e introduzido no equipamento. Após a combustão (980-1080°C) ocorre o carreamento do CO₂, pelo gás de arraste (He), por meio de uma coluna cromatográfica até atingir o espectrômetro de massa. No espectrômetro de massa é medida a razão ¹³C/¹²C a partir da proporção entre as massas 44, 45 e 46 dos íons de CO₂. O resultado expresso pelo equipamento é calculado em função de um padrão secundário calibrado ao padrão internacional (PDB - carbonatos Pee Dee Belemnite) da Carolina do Sul, EUA. Esse valor é calculado através da Fórmula 1, sendo o resultado expresso em parte por mil (‰), representando a composição isotópica do Carbono orgânico presente na amostra em relação ao padrão internacional.

$$\text{Fórmula 1: } \delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{amostra}) - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{padrão})}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} (\text{padrão})} \times 1000$$

Para a análise de isótopos estáveis de Nitrogênio foi feita uma avaliação preliminar do comportamento do sinal isotópico em cinco amostras do Furo 1-UN-24-PI, com diferentes teores de COT, sendo realizados dois processos independentes de acidificação em duas frações não acidificadas de cada amostra (homogeneizada).

O primeiro método de acidificação foi feito utilizando somente o HCl (ácido clorídrico), sendo esse processo o mesmo realizado nas análises de COT.

O segundo processo foi realizado no Laboratório de Palinomacerais - LGPA/FGEL, que é aplicado para a preparação de amostras para estudos palinológicos e visa separar o querogênio.

Nesse processo, 40 g de amostras foram fragmentadas (5mm) e acondicionadas em béqueres de polipropileno para o ataque ácido com HCl (32%). Após 4 horas de reação, os béqueres foram completados com água destilada para a separação das frações através do processo de decantação, sendo a fração líquida eliminada e o volume completado novamente com água destilada. Foram feitos 4 processos de eliminação da fração líquida com intervalos de 24 horas.

Separada a fração sólida, o processo acima descrito foi repetido utilizando uma mistura de ácido fluorídrico e clorídrico (Fluoclor).

A parte sólida foi transferida para tubos de ensaio de 50 ml e o volume completado com cloreto de zinco (ZnCl₂) para a separação por densidade da fração orgânica e inorgânica, através da centrifugação (realizada por uma centrífuga automática por período de 15 minutos).

A última etapa foi separar a parte sobrenadante (matéria orgânica concentrada) e eliminar, dessa fração, o cloreto de zinco. A eliminação foi feita através de sucessivas centrifugações com água destilada e álcool.

As amostras submetidas aos diferentes processos de acidificação foram analisadas sendo os resultados expressos em relação ao nitrogênio atmosférico (padrão $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$) (Fórmula 2).

$$\text{Fórmula 2: } \delta^{15}\text{N} = \frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} (\text{amostra}) - {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} (\text{padrão})}{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N} (\text{padrão})} \times 1000$$

A quantidade em mg de amostra utilizada variou de acordo com de acordo com o teor de COT de cada amostra sendo necessário utilizar uma quantidade de amostra suficiente para produzir em torno de 1000 mV de sinal (detectado pelo equipamento).

3.1.4 Biomarcadores

Para a análise de biomarcadores é necessário a extração do betume e separação dos compostos saturados e aromáticos por cromatografia líquida para que essas frações sejam analisadas separadamente em um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM).

3.1.4.1 Extrato orgânico

Para a obtenção da fração solúvel da matéria orgânica as amostras foram pulverizadas e peneiradas (80 *mesh*). Cerca de 40g foram pesadas em cartuchos de celulose e a extração feita em um sistema de extração *soxhlet*, tendo como solvente o diclorometano. O betume foi pesado e posteriormente transferido para um rotaevaporador onde foi concentrado durante 48 horas. Após a extração do extrato orgânico foi determinado a porcentagem de extrato orgânico da amostra.

3.1.4.2 Cromatografia líquida

Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram separados através da cromatografia líquida utilizando-se uma coluna de vidro com uma fase sólida composta por uma mistura de sílica gel/alumina ativada por aquecimento a 120°C-150°C durante 12 horas. Foi utilizada a proporção de 1 g de fase sólida para cada 10 mg de extrato orgânico. Os hidrocarbonetos saturados foram separados por eluição utilizando hexano (3,5mL/g de fase sólida) e os aromáticos extraídos por uma mistura 1:1 de hexano e diclorometano (4 mL/g de fase sólida). A fração dos hidrocarbonetos e aromáticos saturados foram obtidas por evaporação dos solventes a temperatura ambiente.

3.1.4.3 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo (*Agilent Technologies* - modelo 6890) acoplado a um espectrômetro de massa (*Agilent Technologies* MSD-5973) (Figura 08)

Figura 08 – Sala de cromatografia (CG/EM e CG/EM/EM) do LGQM-UERJ



Legenda: Através das técnicas CG/EM e CG/EM/EM é possível identificar compostos moleculares com massas específicas gerando dados precisos para a caracterização da fração solúvel da matéria orgânica.

Fonte: ALFERES, 2011

1 μL da amostra foi injetada no cromatógrafo e vaporizada na câmara do injetor à temperatura de 270 °C, sendo arrastada num fluxo de Hélio na VAZão de 63,9 Psi, responsável por carrear a amostra para a coluna capilar. Na coluna cromatográfica a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento de 70 a 290 °C, à taxa de 6 °C/min, mantida a temperatura final por 20 minutos.

A amostra já fracionada atinge o espectrômetro de massas onde recebe um bombardeamento de elétrons (70 eV), gerando uma fragmentação na forma de íons. São detectados e registrados os íons produzidos com a relação massa/carga (m/z) no espectro de 50 a 570 Daltons sendo os fragmentos de massa detectados em pulsos elétricos que serão expressos através de um cromatograma de massas.

4 FUNDAMENTOS PARA A INTERPRETAÇÃO

4.1 Carbono Orgânico Total, Enxofre Total, Resíduo insolúvel

O teor de Carbono Orgânico presente em uma rocha sedimentar está associado às variações que ocorreram no paleoambiente, no âmbito da incorporação da matéria orgânica ao sedimento e sua diluição, bem como a degradação durante e após a acumulação (TISSOT & WELTE, 1984). Os fatores que influenciam a acumulação da matéria orgânica em ambientes aquáticos são de natureza biológica (bioprodutividade e biodegradação) e física (transporte, tamanho da partícula e taxa de deposição) (DEMAISON & MOORE, 1979).

O fitoplâncton é a principal fonte da matéria orgânica em corpos aquosos sendo, após a luz, a disponibilidade de nitratos e fosfatos os nutrientes limitantes a expansão de tais organismos. Material orgânico terrestre (vegetais superiores) também pode ser transportado ao sítio deposicional gerando teores de COT significativos (DEMAISON & MOORE, 1979).

O Enxofre total, quando utilizado juntamente com o COT, permite avaliar as características de oxigenação e salinidade do paleoambiente (BERNER, 1984) refletindo as concentrações de Enxofre e os processos de sulfato-redução do ambiente deposicional. A produção de ácido sulfídrico por bactérias anaeróbicas sulfato redutoras pode levar a formação de pirita mediante a presença de ferro no paleoambiente.

Além da concentração de enxofre nos sedimentos variar com de acordo com as concentrações de oxigênio; fatores como o tipo de matéria orgânica e disponibilidade de sulfato são limitantes no processo de sulfato redução bacteriana (CHOWDHURY e NOBLE, 1996). A produção de ácido sulfídrico por bactérias anaeróbicas sulfato redutoras pode levar a formação de pirita mediante a presença de ferro no paleoambiente.

A variação do resíduo insolúvel reflete mudanças composicionais na rocha estando diretamente relacionado com o teor de carbonatos presentes na rocha total. Sendo assim é possível inferir, através da avaliação do resíduo insolúvel, as relações entre a sedimentação siliciclástica e carbonática operantes no paleoambiente.

4.2 Pirólise Rock Eval

A pirólise Rock Eval é um método de caracterização de rochas geradoras fornecendo informações sobre o tipo e a evolução térmica da matéria orgânica (ESPITALIE *et al*, 1977; PETERS *et al*, 2005)

A partir dos dados de pirólise (picos S2 e S3) com os dados de carbono orgânico total, é possível determinar os valores dos índices de hidrogênio ($IH = S2/COT \times 100$) e de oxigênio ($IO = S3/COT \times 100$). Segundo ESPITALIÉ *et al*, (1977), em amostras pouco evoluídas termicamente, usando um diagrama tipo “Van Krevelen” (gráfico IO x IH), é possível diferenciar quatro tipos de querogênio (Figura 09):

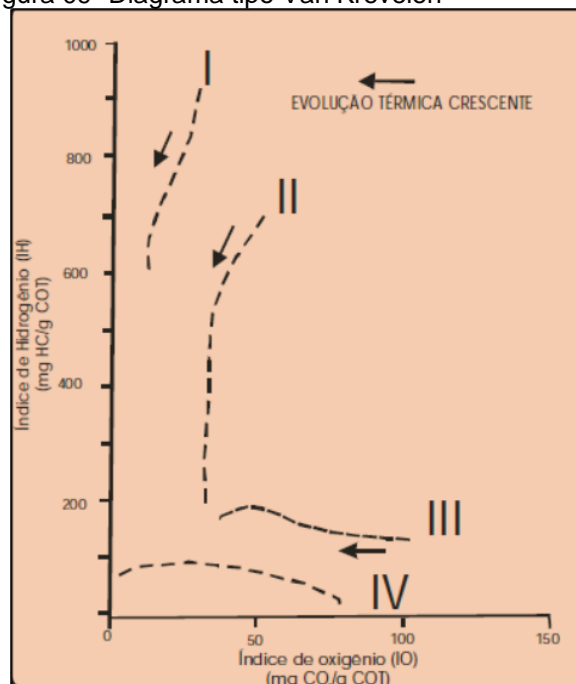
O querogênio tipo I é rico em hidrogênio e pobre em oxigênio sendo associado ao retrabalhamento bacteriano de matéria orgânica lipídica (algal).

O querogênio tipo II é mais pobre em hidrogênio, comparativamente ao querogênio do tipo I mas ainda expressa um comportamento de material lipídico.

O querogênio tipo III exibe uma maior proporção de oxigênio em relação ao hidrogênio sendo esse comportamento associado a influência de vegetais superiores na composição da matéria orgânica.

O querogênio do tipo IV corresponde a matéria orgânica oxidada.

Figura 09- Diagrama tipo Van Krevelen



Legenda: Diagrama tipo Van Krevelen com os quatro tipos de querogênio indicados

Fonte: ALFERES, 2011

4.3 Isótopos estáveis de carbono orgânico

Isótopos estáveis de carbono orgânico são extremamente úteis no auxílio da caracterização das possíveis fontes da matéria orgânica preservadas na rocha. A composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ de compostos orgânicos sintetizados dependem; da fonte de Carbono utilizado; dos efeitos isotópicos relacionados à assimilação do Carbono pelo organismo; efeitos isotópicos associados ao metabolismo e biossíntese; e comportamento do carbono em nível intracelular (HAYES, 1993).

Desta forma, as plantas superiores que utilizam o ciclo C3 para fixação de carbono apresentam valores de ^{13}C próximos a -27 (‰) (MEYERS, 1997). Por sua vez, as algas de água doce utilizam o CO_2 dissolvido no corpo aquoso que se encontra em equilíbrio com o CO_2 atmosférico. Assim, de forma geral, a matéria orgânica proveniente de algas de água doce não apresenta grandes variações isotópicas quando comparadas com a matéria orgânica terrestre localizada ao redor do corpo aquoso (MEYERS, 1997).

Por outro lado, a matéria orgânica marinha apresenta valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de -20 (‰) (MEYERS, 1997). A caracterização, entretanto, de rochas marinhas do Cretáceo aponta para composições isotópicas mais negativas (-26 a -28 ‰) quando comparadas a valores encontrados em material orgânico marinho mais recente (Mioceno, Holoceno) e ao fitoplâncton marinho moderno (DEAN *et al*, 1986). Nesse sentido, é possível que as excursões negativas observadas no furo estejam associadas a este tipo de matéria orgânica.

As mudanças paleoambientais também podem ficar registradas isotopicamente. Em ambientes restritos, por exemplo, onde pode ocorrer a instalação de sequências evaporíticas, o balanço hídrico negativo gerado pelo aumento da restrição e da taxa de evaporação gera a redução da concentração de CO_2 dissolvido, gerando uma assinatura isotópica positiva (RAVEN & JOHNSTON, 1991; FREEMAN & HAYES, 1991; HAYES, 1993; TYSON, 1995). O aumento da bioprodutividade primária também pode gerar um enriquecimento em $\delta^{13}\text{C}$ (HOLLANDER & MCKENZIE, 1991; HOLLANDER *et al.*, 1993; MEYERS & ISHI-WATARI, 1993)

4.4 Biomarcadores

Os biomarcadores, ou fósseis geoquímicos, são moléculas oriundas de organismos vivos no qual parte da estrutura química encontra-se ainda preservada, fornecendo informações sobre o paleoambiente.

Algumas relações entre os alcanos lineares podem ser utilizadas para a identificação de mudanças na proporção de contribuição de material terrígeno ou aquático à matéria orgânica. PETERS *et al*, (2005) propõem a utilização de uma equação para quantificar a proporção entre alcanos lineares ímpares de alto peso molecular e de baixo peso molecular (TAR- *terrigenous/aquatic ratio*):

$$\text{TAR} = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})$$

A avaliação visual dos cromatogramas (TIC e íon m/z 85) geralmente já permite estabelecer um padrão de predominância entre os alcanos lineares sem necessariamente quantificar um número.

Os terpanos são indicadores moleculares derivados principalmente de bactérias e são utilizados para a caracterização das condições deposicionais e diagenéticas de paleoambientes (WAPLES & MACHIHARA, 1991). O terpano pentacíclico 17 α (H) 21 β (H) C₃₀ hopano (C₃₀ hopano) por ser o terpano mais abundante na maioria das amostras, é geralmente utilizado como composto de referência para comparação com os outros terpanos. A avaliação dos terpanos é feita a partir do monitoramento do íon m/z 191.

Esteranos são moléculas derivadas dos esteróis que são encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas são raros em organismos procariontes. (VOLKMAN & MAXWELL, 1986). A avaliação dos esteranos é feita a partir do monitoramento do íon m/z 217.

Alguns compostos específicos são mais usuais na caracterização de ambientes hipersalinos, entre eles os isoprenoides pentametilicosano (*i*-C₂₅) e esqualano (*i*-C₃₀), além do terpano gamacerano (TEN HAVEN *et al*, 1989; PETERS *et al*, 2005). Os isoprenoides pristano e fitano também podem fornecer informações sobre a salinidade do paleoambiente (ALBRECHT *et al*, 1976; VOLKMAN & MAXWELL, 1986; TEN HAVEN *et al*, , 1987).

A identificação dos isoprenoides pentametilicosano (*i*-C₂₅) e esqualano (*i*-C₃₀) podem indicar a atividade de *Archeobacterias* halofílicas (FU JIAMO *et al*, , 1986; TEN HAVEN *et al*, , 1986). Estudos posteriores apontaram para a presença de tais compostos em ambientes hipersalinos (MELLO & MAXWELL, 1990; MELLO *et al*, 1993; MELLO *et al*, 1995; RODRIGUES, 1995; SCHWARK *et al*, , 1998)

A presença do terpano gamacerano pode indicar a estratificação da coluna da água por salinidade ou temperatura (SCHOELL *et al*, 1994) derivado da produção de seu precursor tetrahimanol em zonas anaeróbicas (TEN HAVEN *et al*, , 1989). O tetrahimanol é um triterpeno encontrado em algumas espécies de protozoários (MALLORY *et al*, 1963).

O pristano e o fitano são isoprenoides oriundos da mesma molécula precursora, o fitol. As condições do meio, entretanto, determinam qual molécula será gerada. Em meio oxidante, o fitol, em função do O₂ dissolvido na água, dará preferencialmente origem ao pristano (BROOKS *et al*, 1969; POWEL & MCKIRDY, 1973; DICZYK *et al*, ., 1978; PETERS *et al*, 2005). Em meio redutor, a presença de H₂S favorece a formação de fitano. Sendo assim, relações de fitano maiores que pristano podem indicar condições de anoxia (WAPLES & MACHIHARA, 1991). Em ambientes hipersalinos, atribui-se o decréscimo da razão pristano/fitano à expressiva presença de bactérias haloterantes, contendo elevada abundância do lipídio fitanil (ALBRECHT *et al*, , 1976; VOLKMAN & MAXWELL, 1986; TEN HAVEN *et al*, , 1987).

Os indicadores moleculares também são amplamente utilizados na avaliação da evolução térmica da matéria orgânica preservada. Nos esteranos a maior proporção da isomeria $\alpha\alpha$, menos estável termodinamicamente, em relação a $\alpha\beta$ indica características de baixa evolução térmica assim como a predominância , entre eles, do epímero R (Peters *et al*, 2005). Adicionalmente, a presença do 17 β também pode indicar a baixa evolução térmica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A descrição sedimentológica de ambos os furos possibilitou a identificação de 12 litologias (anexo 1). A variação litológica extensa aponta para uma variação da energia no paleoambiente.

A presença de evaporitos evidencia períodos de balanço hídrico negativo enquanto os folhelhos são reflexo de períodos de maior umidade.

Em ambos os furos a camada evaporítica foi identificada, sendo essa mais espessa no Furo1-UN-32.

Apesar da identificação de litologias semelhantes em ambos os furos, a correlação proposta no presente estudo é baseada em parâmetros químicos (anexo 2). A utilização da camada evaporítica para correlação, por exemplo, pode levar a equívocos na interpretação pelo caráter diácrono das superfícies evaporativas.

5.1 Carbono orgânico total, enxofre total, resíduo insolúvel

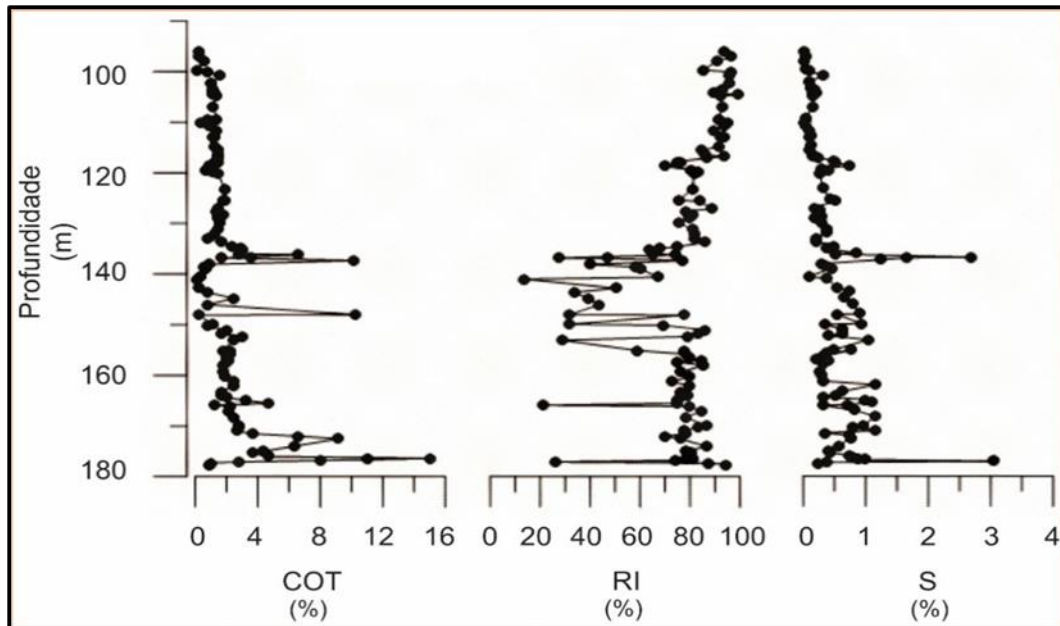
Nos furos 1-UN-24-PI (Figura 10) e 1-UN-32-PI (Figura 11) os teores de COT foram relativamente altos. É possível observar níveis de enriquecimento orgânico em ambos os furos, porém é notório os teores superiores de COT das amostras do primeiro em relação aos do segundo.

No Furo 1-UN-24-PI foram observados dois níveis de enriquecimento orgânico expressivo na base (~176 e 173 metros) e no meio do furo (~149 e 135 metros).

No Furo 1-UN-32-PI foram observa-se um nível de enriquecimento orgânico expressivo em aproximadamente 119 metros e outro em 74 metros (Figura 11).

Os maiores valores de Enxofre foram registrados no Furo 1-UN-32-PI onde o teor chega a alcançar 14 %. No Furo 1-UN-24-PI, ocorrem níveis de enriquecimento em Enxofre, mas não tão expressivos quanto o observado no furo anterior, sendo o teor máximo registrado próximo a 3 %.

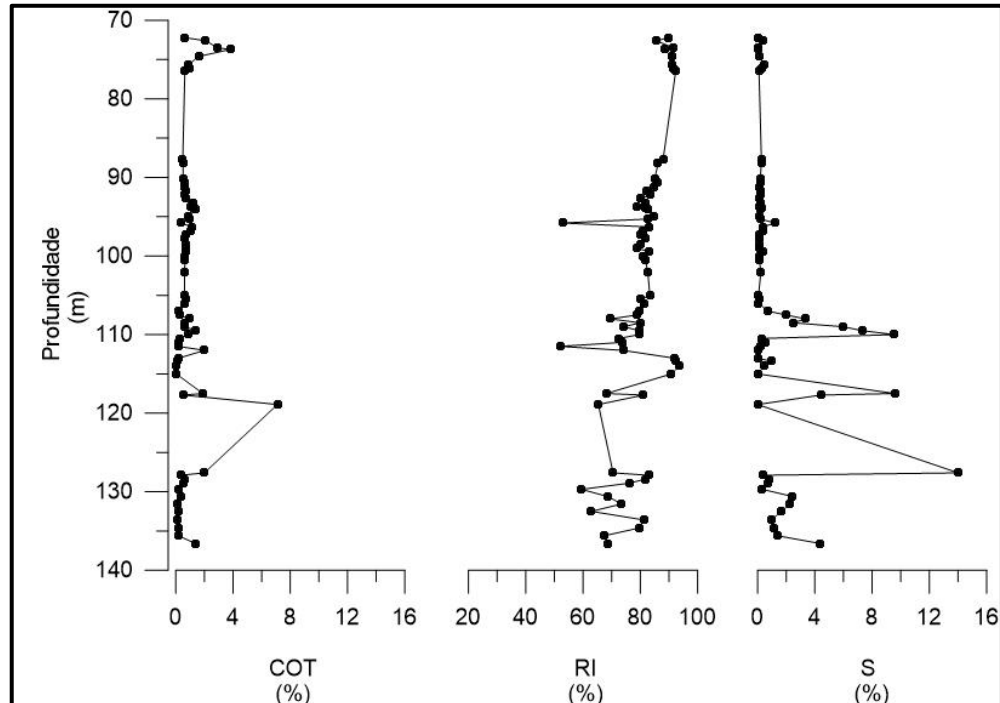
Figura 10 – Teores de carbono orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre total para amostras do Furo 1-UN-24-PI.



Legenda: Teores de carbono orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre total para amostras do Furo 1-UN-24-PI. É possível observar níveis de enriquecimento orgânico.

Fonte: O autor, 2017

Figura 11 – Teores de Carbono Orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre total para amostras do Furo 1-UN-32-PI.



Legenda: Teores de Carbono Orgânico total, resíduo insolúvel e enxofre total para amostras do Furo 1-UN-32-PI

Fonte: O autor, 2017

A variação nos teores de enxofre entre os diferentes furos pode ser reflexo da variação dos processos de degradação da matéria orgânica, entre eles, a sulfato

redução que depende de uma concentração mínima do ânion sulfato dissolvido para que o processo ocorra.

O resíduo insolúvel, no Furo 1-UN-24-PI, apresenta um padrão de valores em torno de 80% da base do furo até 153,00 metros, caracterizando uma seção essencialmente siliciclástica (Figura 10). Após essa profundidade, intercalam-se valores baixos de RI, próximos a 20%, que marca o intervalo carbonático/evaporítico do furo. Acima de 134,60 metros, os valores novamente assumem um padrão com teores mais altos (~80%), demonstrando uma nova predominância de depósitos siliciclásticos. A variação observada nesse furo não fica tão clara no Furo-UN-32-PI. Tal fato se deve, em parte, a menor densidade de amostras que, devido à ausência os visual de material orgânico preservado, não foram coletadas no intervalo supostamente mais carbonático/evaporítico do Furo 1-UN-32-PI.

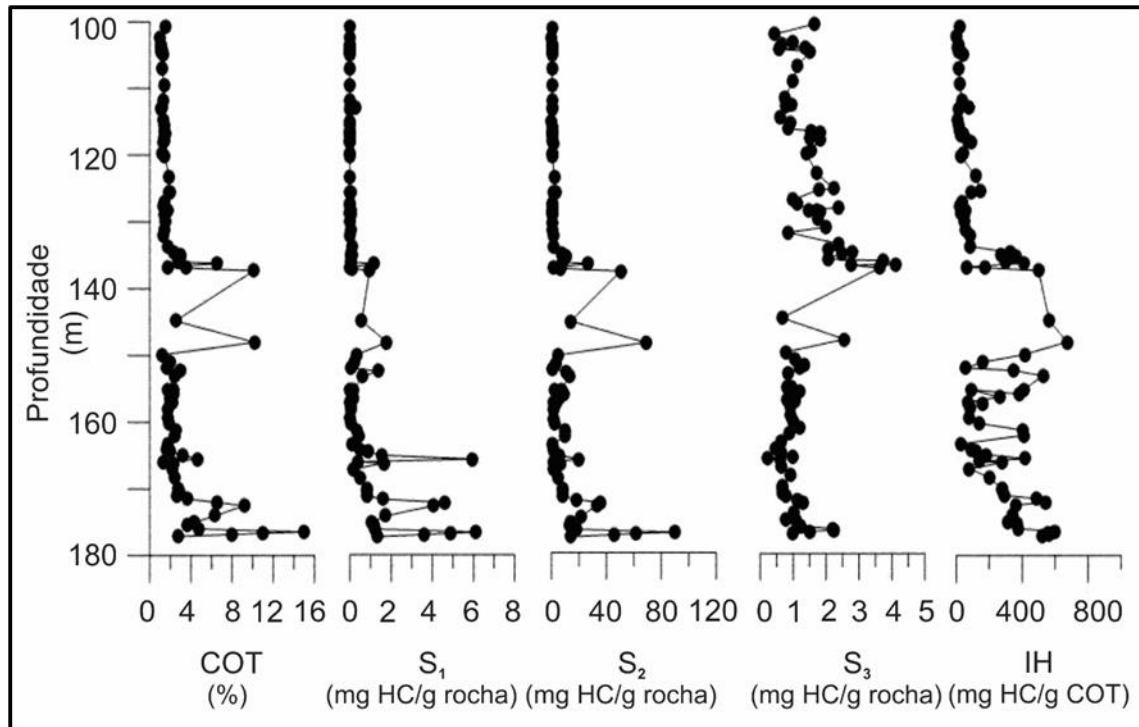
5.2 Pirólise Rock Eval

A caracterização da evolução térmica, a partir dos parâmetros de pirólise *Rock - Eval* ($T_{máx}$), indicam que não houve calor necessário à maturação térmica exibindo valores de $T_{máx}$ inferiores a 435 (°C) (TISSOT & WELTE, 1984).

Os níveis que apresentaram os maiores valores de S_1 no Furo 1-UN-24-PI foram registrados entre 180 e 160 metros acompanhando o enriquecimento orgânico (Figura 12). Os valores de S_2 iguais ou superiores a 20 (mg HC/g rocha) foram registrados nesses mesmos níveis e em níveis superiores (entre 136 e 150 metros) demonstrando que apesar dos altos teores de COT em todo Furo 1-UN-24-PI, esses eventos destacam-se pelo alto teor de Hidrogênio indicando mudanças composicionais e melhores condições de preservação da matéria orgânica.

Acima de 134 metros no Furo 1-UN-24-PI os valores de S_2 não apresentaram variação significativa permanecendo entre 0, 1 e 2 (mg HC/g rocha). A linearidade desse índice acompanha a mesma linearidade observada nos teores de COT.

Figura 12 – Teores de COT e os valores obtidos através da Pirólise Rock-Eval para o Furo 1-UN-24-PI.



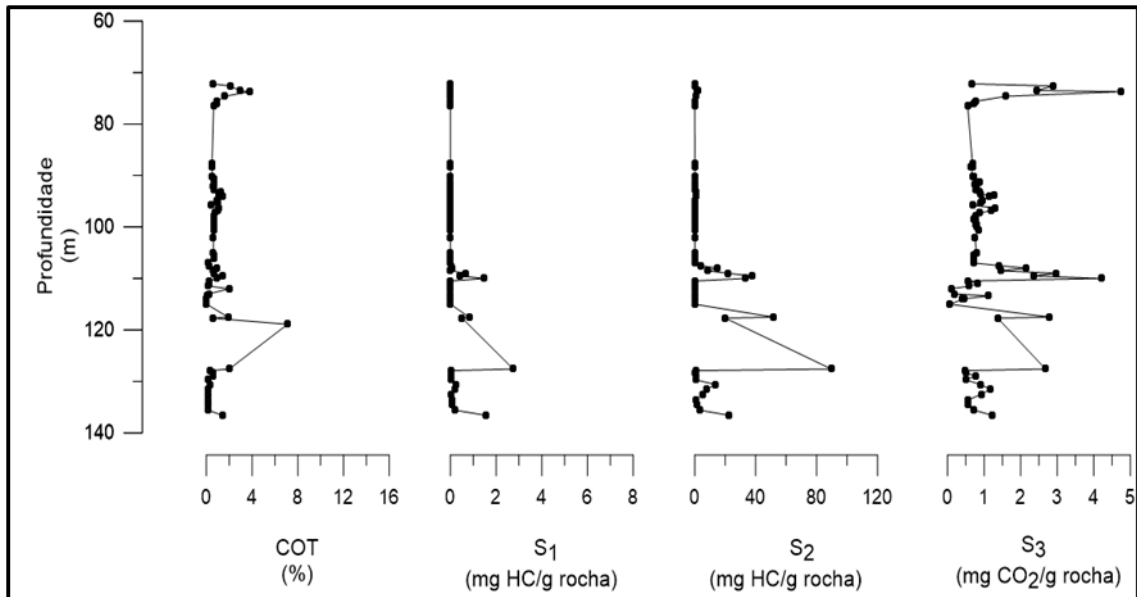
Legenda: Teores de COT e os valores obtidos através da Pirólise Rock-Eval para o Furo 1-UN-24-PI. Os maiores valores do Índice de Hidrogênio coincidem com os picos de Carbono Orgânico.

Fonte: O autor, 2017

No Furo 1-UN-32-PI os valores S₁ e S₂ só apresentaram variações em profundidades abaixo de 107 metros sendo correlacionáveis com as variações no teor de COT. Acima de 107 metros os índices não apresentam variação significativa (Figura 13).

Os parâmetros da Pirólise *Rock - Eval* apontaram que em níveis localizados da seção estudada potencial de geração foi confirmado ($S_1 + S_2 > 10$). Entretanto, como visto anteriormente, as rochas da Formação Codó não obtiveram o aquecimento necessário à geração, sendo classificadas como imaturas.

Figura 13 – Teores de COT e os valores obtidos através da Pirólise Rock-Eval para o Furo 1-UN-32-PI



Legenda: Teores de COT e os valores obtidos através da Pirólise Rock-Eval para o Furo 1-UN-32-PI.

Fonte: O autor, 2017

A avaliação do comportamento da matéria orgânica segundo o diagrama de *Van Krevelen* modificado será feita juntamente com outros indicadores na descrição e interpretação das unidades quimioestratigráficas.

5.3 Evolução térmica

Conforme abordado no tópico anterior a caracterização da evolução térmica, a partir dos parâmetros de pirólise *Rock - Eval* ($T_{máx}$), indicam que não houve calor necessário à maturação térmica exibindo valores de $T_{máx}$ inferiores a 435 (°C).

A presença de indicadores moleculares pouco estáveis (como será visto mais adiante nas figuras como o 17 β , bem como a predominância dos isômeros $\alpha\alpha\alpha$ e entre estes do epímero R nos esteranos corroboram com os dados obtidos na pirólise *Rock Eval*, indicando a baixa maturação térmica da seção estudada.

Os dados relativos a avaliação da evolução térmica da matéria orgânica preservada na Formação Codó, obtidos no presente estudo, estão em concordância com os dados apresentados e discutidos por RODRIGUES (1995).

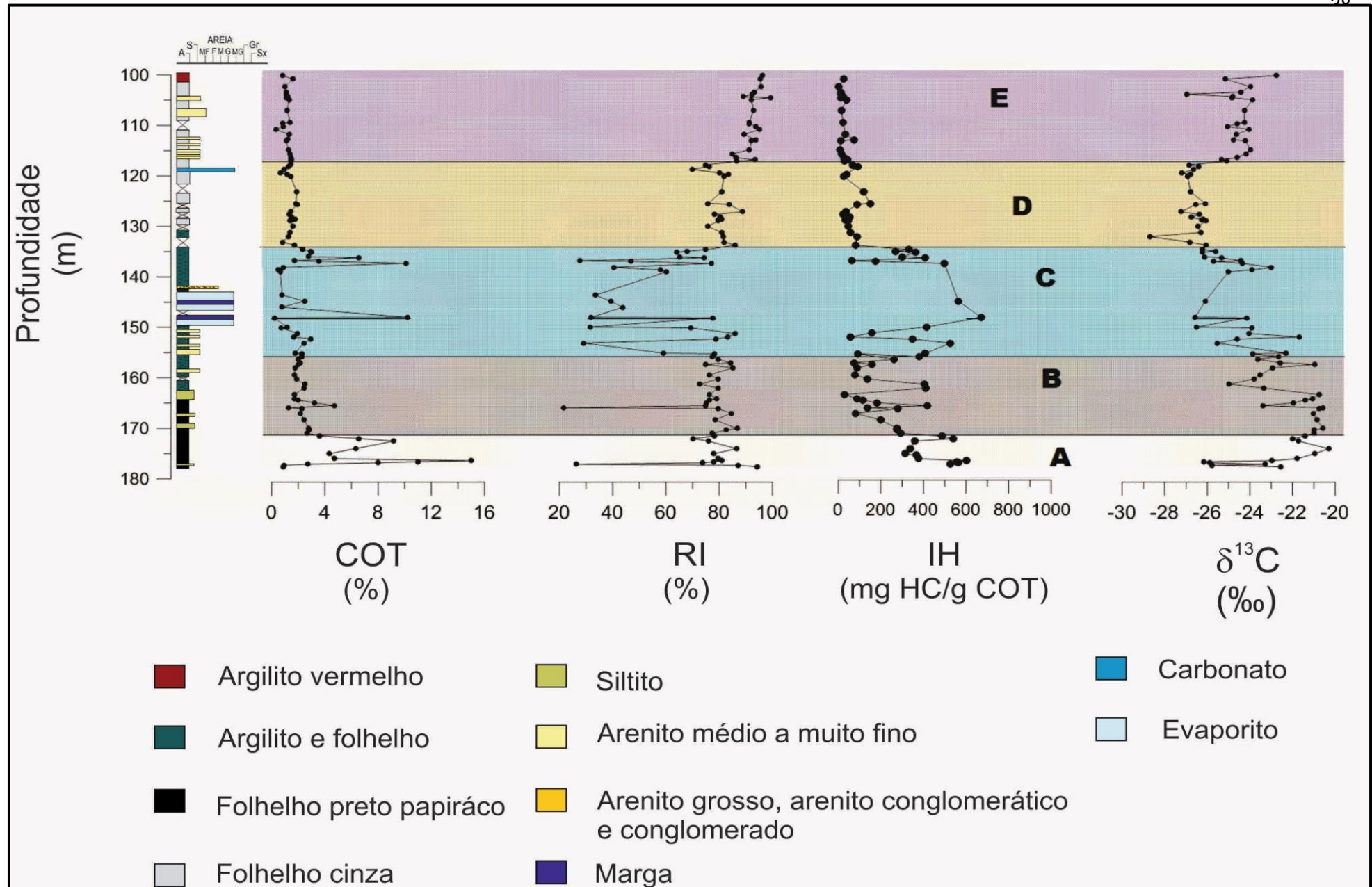
5.4 Unidades quimioestratigráficas

O Furo 1-UN-24-PI por apresentar maior densidade de amostras e teores de COT mais elevados em relação ao Furo 1-UN-32-PI, foi utilizado na definição e caracterização das unidades quimioestratigráficas.

Foi possível estabelecer a correlação quimioestratigráfica entre os Furos 1-UN-24-PI e 1-UN-32-PI. No segundo, entretanto, a Unidade quimioestratigráfica. A não pode ser identificada devido à ausência de amostras representativas da base da seção (Anexo 2).

A partir da avaliação dos dados de Carbono Orgânico Total, Resíduo insolúvel, Pirólise *Rock Eval* e isótopos de Carbono Orgânico foram definidas cinco unidades quimioestratigráficas, descritas no Furo 1-UN-24-PI e denominadas de A a E (Figura 09). Os limites das unidades foram estabelecidos utilizando, primeiramente, os dados de COT (Carbono Orgânico Total), S (Enxofre total) e Resíduo Insolúvel (RI). Onde não foi possível observar variações significativas nesses parâmetros foram utilizados dados relativos à pirólise *Rock Eval* e isótopos estáveis de carbono orgânico, para o estabelecimento dos limites e balizar a interpretação e correlação quimioestratigráfica.

Figura 14- Unidades Quimioestratigráficas (Furo 1-UN-24-PI)



Legenda: Unidades quimioestratigráficas definidas para o Furo 1-UN-24-PI. As cinco unidades quimioestratigráficas foram definidas com base na avaliação integrada dos dados geoquímicos (COT, RI, IH e $\delta^{13}C$). Os intervalos A e C foram os que apresentaram os maiores valores de Carbono Orgânico Total.

Fonte: BASTOS et al, 2014

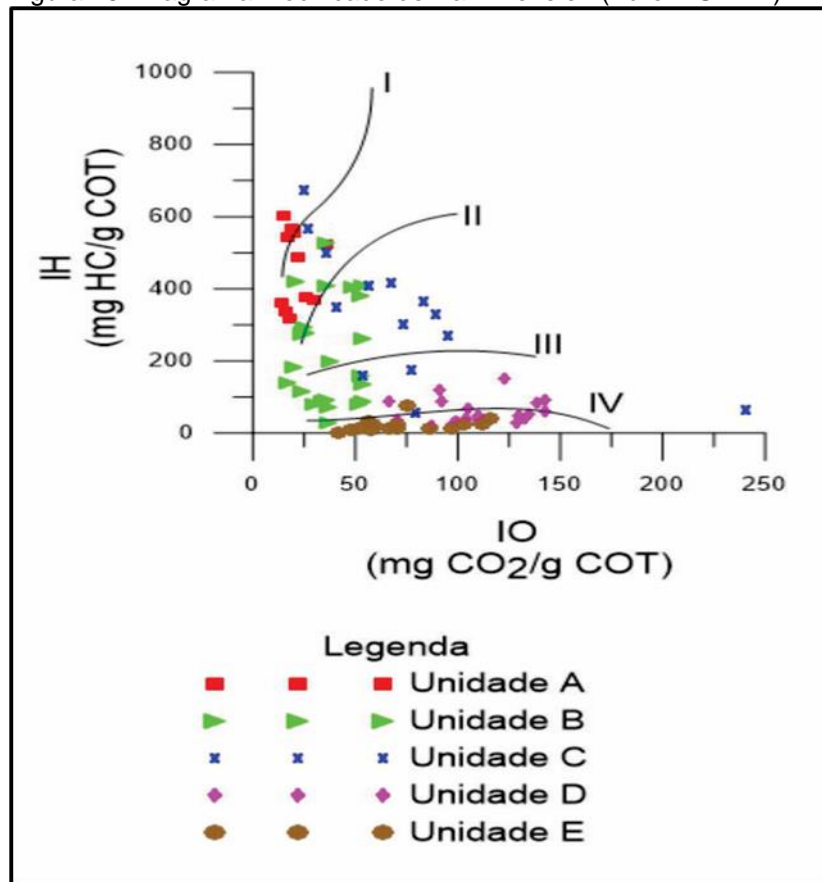
5.4.1 Unidade Quimioestratigráfica A

A Unidade Quimioestratigráfica A foi a que apresentou maiores valores de COT. Nessa unidade foram identificados os dois níveis de enriquecimento orgânico mais expressivos do Furo 1-UN-24-PI

O comportamento da matéria orgânica variou entre o Tipo I/II, segundo diagrama de Van Krevelen modificado (Figura 16).

Nessa unidade os teores de resíduo insolúvel, excetuando-se uma amostra, apresentaram valores entre 70 e 100 %, caracterizando um sistema preferencialmente siliciclástico, como também é indicado pela presença de diasteranos (Figura 09).

Figura 15- Diagrama modificado de Van Krevelen (Furo 1-UN-24)



Legenda: Diagrama modificado de Van Krevelen (furo 1-UN-24). O comportamento da matéria orgânica das amostras de cada unidade pode ser observado mostrando uma passagem de matéria orgânica tipo IV (E) para tipo I/II (A e B)

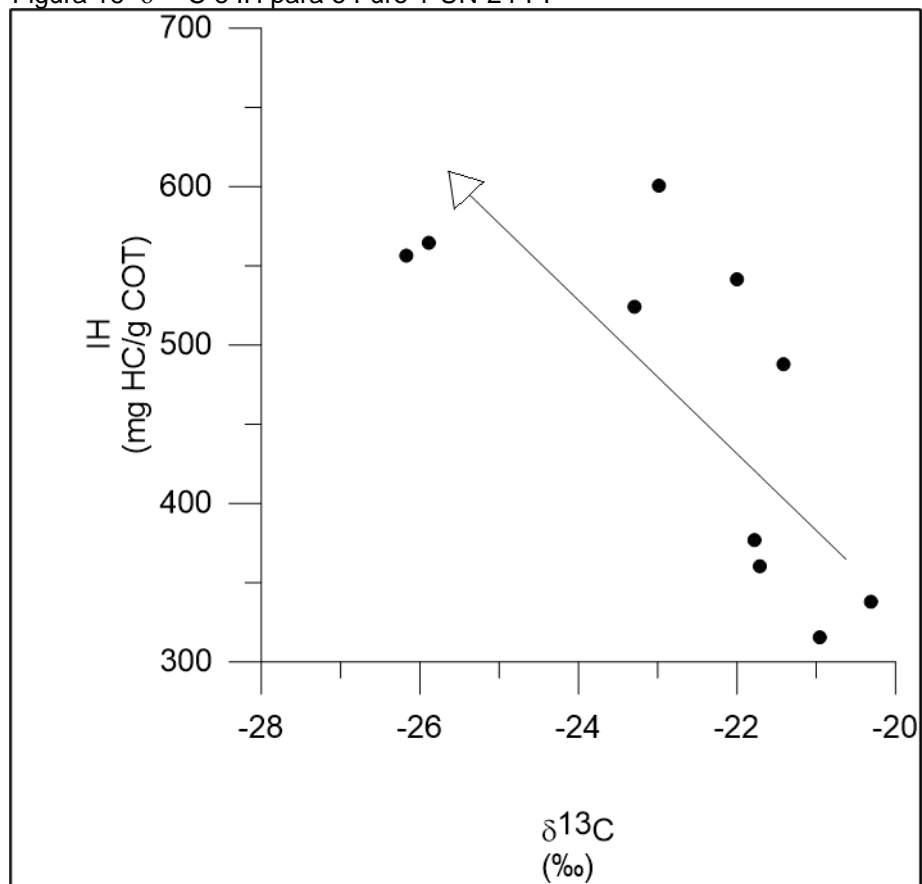
Fonte: BASTOS et al, 2014

Na base desse intervalo, a excursão isotópica negativa, concordante com os valores descritos para matéria orgânica marinha cretácea, e os altos índices de

hidrogênio podem ser o registro de uma incursão marinha com a deposição do maior pacote de folhelho papiráceo registrado em todo o Furo 1-UN-24-PI.

A associação de valores isotópicos mais negativos com Índices de Hidrogênio mais elevados (Figura 16) pode estar relacionada com a entrada de água gerando melhores condições de preservação da matéria orgânica. Os períodos onde houve balanço gerado pelo aumento da restrição e da taxa de evaporação gera a redução da concentração de CO₂ dissolvido, tendo como registro uma assinatura isotópica positiva (RAVEN & JOHNSTON, 1991; FREEMAN & HAYES, 1991; HAYES, 1993; TYSON, 1995).

Figura 16- $\delta^{13}\text{C}$ e IH para o Furo 1-UN-24-PI



Legenda: Correlação entre $\delta^{13}\text{C}$ e índice de Hidrogênio. É possível observar um enriquecimento em ^{13}C quando ocorre a diminuição do IH.

Fonte: O autor, 2017.

A avaliação dos indicadores moleculares relativos aos esteranos (íon m/z 217) e aos hopanos (íon m/z 191) para essas amostras com valores isotópicos negativos dessa unidade mostram com uma razão esterano/hopano maiores que 1

(esterano/hopano=5,1). Segundo PETERS *et al*, (2005), razões esteranos/hopanos maiores que 1 são características de matéria orgânica marinha

A predominância dos alcanos ramificados (isoprenoides) sobre os alcanos lineares bem como a predominância do fitano sobre o pristano indicando condições de anoxia e salinidade elevada do paleoambiente. O gamacerano foi identificado em baixas proporções sendo a razão $G/C_{30hop} = 0,125$

A forte predominância dos isoprenoides, entretanto, pode estar relacionada a elevada salinidade do ambiente deposicional. RODRIGUES (1995) destaca a ocorrência em maior abundância de alcanos lineares em intervalos mais argilosos da Formação Codó, possivelmente gerados por influxos de água doce ,enquanto nos intervalos com maior salinidade os isoprenoides ocorrem com maior significância.

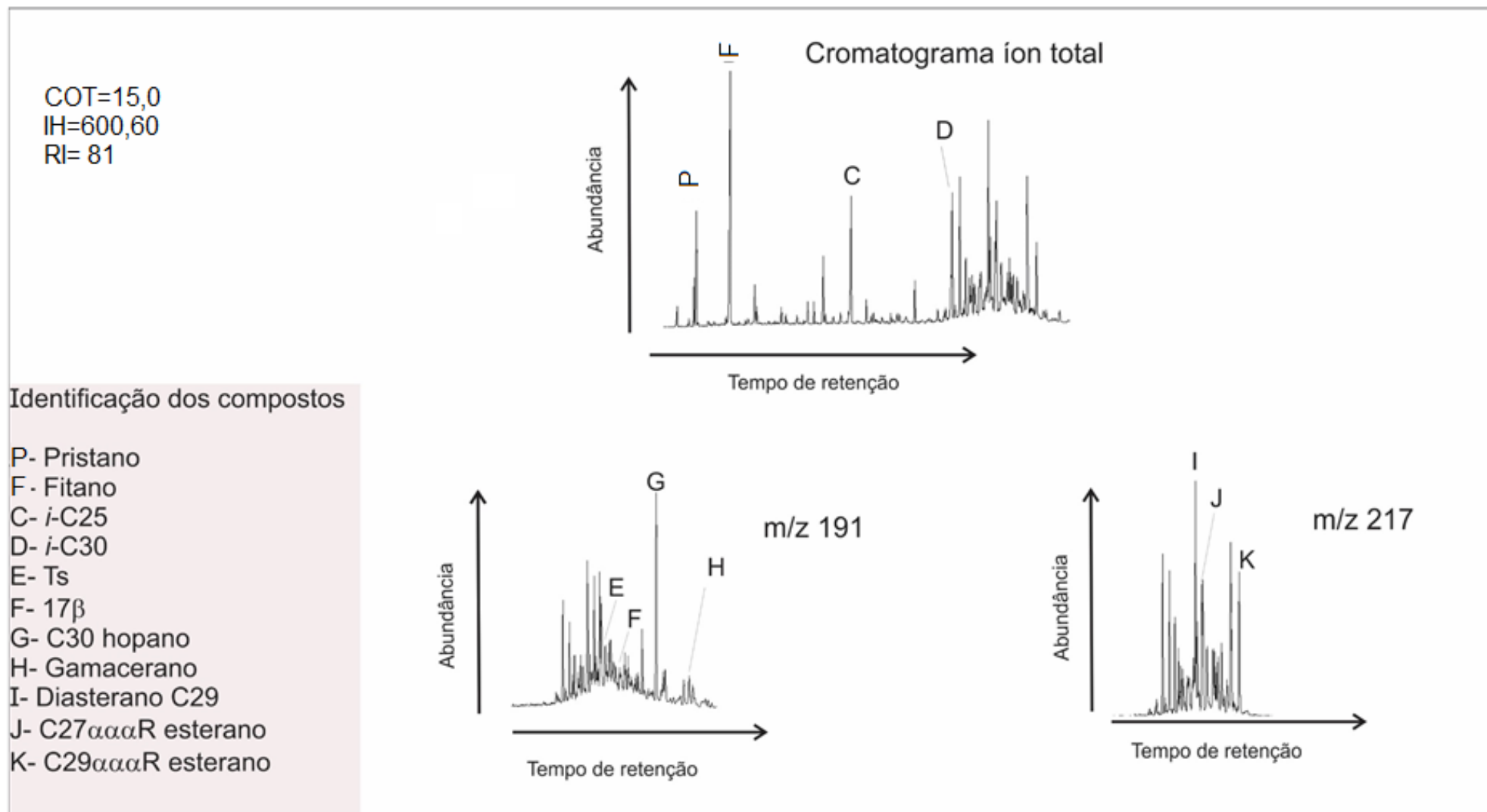
Outra hipótese baseia-se no modelo que leva em consideração o fato de que durante o Aptiano/Albiano teria ocorrido uma expansão massiva de *archeobacterias* marinhas como resposta a uma forte estratificação da coluna d'água durante os eventos anóxicos desta idade (KUYPERS *et al*, , 2001;2002). Nesse âmbito, o Evento Anóxico 1b (ERBACHER *et al*, ., 1999; KUYPERS *et al*, 2002) que é registrado em diversas bacias sedimentares, apresenta como assinatura isotópica uma excursão positiva (observada na passagem da Unidade A para a B) possivelmente resultante da atividade de *Archeobacterias*.

O posicionamento espacial e temporal da Formação Codó, a composição isotópica e as características da matéria orgânica (indicadores moleculares) sugerem que a Unidade A possa ser o registro do Evento Anóxico 1b, na Bacia do Parnaíba. A avaliação isotópica específica dos indicadores moleculares juntamente com dados micropaleontológicos, faz-se necessário para a confirmação de tal hipótese.

MENDES (2007) ao estudar o furo UN-24-PI caracterizou, na mesma profundidade, uma superfície transgressiva que, segundo o autor, evidencia o afogamento súbito de um sistema fluvial e flúvio-deltaico.

Incursões marinhas nas bacias interiores já foram relatadas anteriormente por outros autores. ANTONIOLI (2001), através da identificação de dinoflagelados da Ecozona *Subtilisphaera*, aponta para uma invasão marinha Aptiana que teria ocorrido de Oeste para Leste

Figura 17- Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade A (176,40 m)



Legenda: Indicadores moleculares (cromatograma íon total, m/z 191 e m/z 217) para a amostra representativa da Unidade A (profundidade 176,40 m)

Fonte: O autor, 2017

5.4.2 Unidade Quimioestratigráfica B

No intervalo B, os indicadores geoquímicos das amostras do Furo 1-UN-24-PI sugerem para uma sedimentação na qual a contribuição de influxo terrestre pode ter provocado a diluição da matéria orgânica de origem marinha. Os menores teores de COT e menores índices de Hidrogênio indicam para as mudanças no paleoambiente e a caracterização, segundo o diagrama de Van Krevelen modificado, aponta para o comportamento da matéria orgânica, em sua maior parte para Tipo II/III (Figura 16).

Apesar de exibir valores de COT menores que a Unidade A, observa-se que os teores giram em torno de 2%, indicando um enriquecimento orgânico nas amostras da Unidade B. Tal enriquecimento não apresenta associação direta com enriquecimento no índice de Hidrogênio. A tendência de diminuição do Índice de Hidrogênio em direção ao topo da Unidade B pode ser reflexo das piores condições de preservação da matéria orgânica.

A mudança na composição da fonte da matéria orgânica também pode ter contribuído para os menores índices de Hidrogênio.

A presença de hopanos indicadores de vegetais terrestres e a inversão no qual passam a predominar alcanos lineares ímpares de alto peso molecular sobre os ramificados corroboram com essa hipótese.

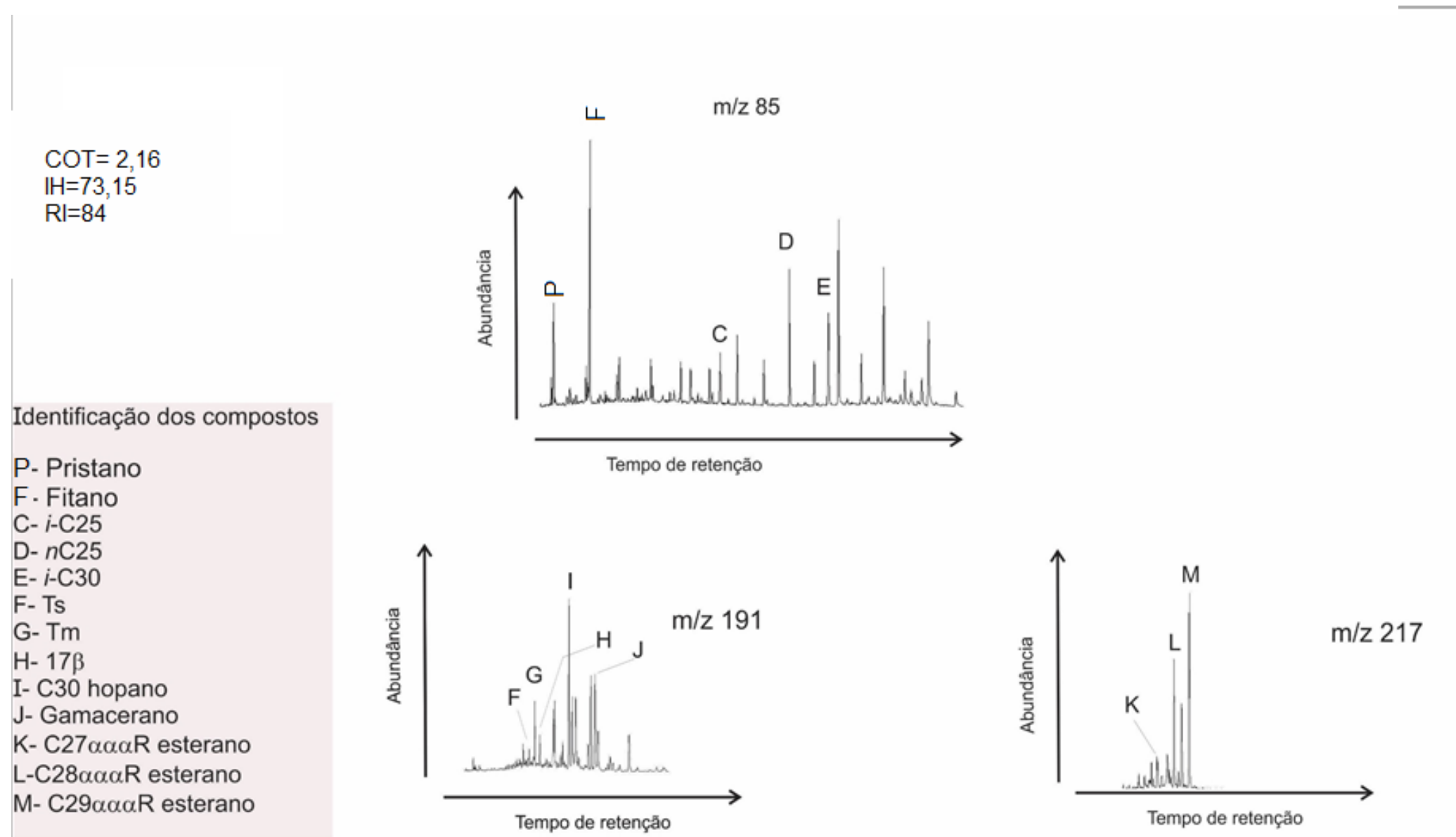
Pequenos ciclos de positividade isotópica, observados nessa unidade, podem ser reflexos das variações da concentração de CO₂ dissolvido, relacionadas ao início do ciclo de condições ambientais restritas.

Em trabalho anterior, Rodrigues *et al*, (2010), ao estudarem a Formação Irati na Bacia do Paraná, correlacionaram a aguda positividade isotópica observada entre 95 e 108 metros do Furo FP-07, com as mudanças de condições marinhas normais para situações de ampla anoxia e alta salinidade do meio, marcando o início da deposição dos folhelhos do Membro Assistência (Anexo 3). Esta positividade, segundo os autores, marca, então, a passagem de um ambiente marinho aberto (mais negativo) para uma condição mais restrita (mais positivo). Assim, embora de idades distintas, da mesma forma do que observado para a Formação Irati, na Formação Codó no furo 1-UN-24-PI, nota-se que em torno de 177,00 metros os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ passam de -26 (‰) para -20 (‰).

A hipersalinidade também é sugerida pelos indicadores moleculares. O terpano gamacerano, nessa unidade, ocorre em maior abundância comparativamente a unidade anterior indicando melhores condições de estratificação da coluna d' água possivelmente por salinidade.

A predominância do fitano em relação ao pristano e a presença dos isoprenoides *i-C*₂₅ e *i-C*₃₀ também apontam para as condições anóxicas e hipersalinas do paleoambiente.

Figura 18- Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade B (157,00 m)



Legenda: Indicadores moleculares (cromatograma íon total, m/z 191 e m/z 217) para a amostra representativa da Unidade B (profundidade 157,00 m)

Fonte: O autor, 2017

5.4.3 Unidade Quioestratigráfica C

O intervalo C identificado no Furo 1-UN-24-PI é marcado pela quebra nos valores do resíduo insolúvel (RI) e a ocorrência do pacote evaporítico, demonstrando uma condição mais favorável à deposição de carbonatos em condições rasas. Apesar disso, são observados dois eventos de enriquecimento orgânico (~147 e 137 metros) onde os valores de COT chegam próximos a 9 % podendo estar associados a entradas episódicas de água melhorando as condições de preservação

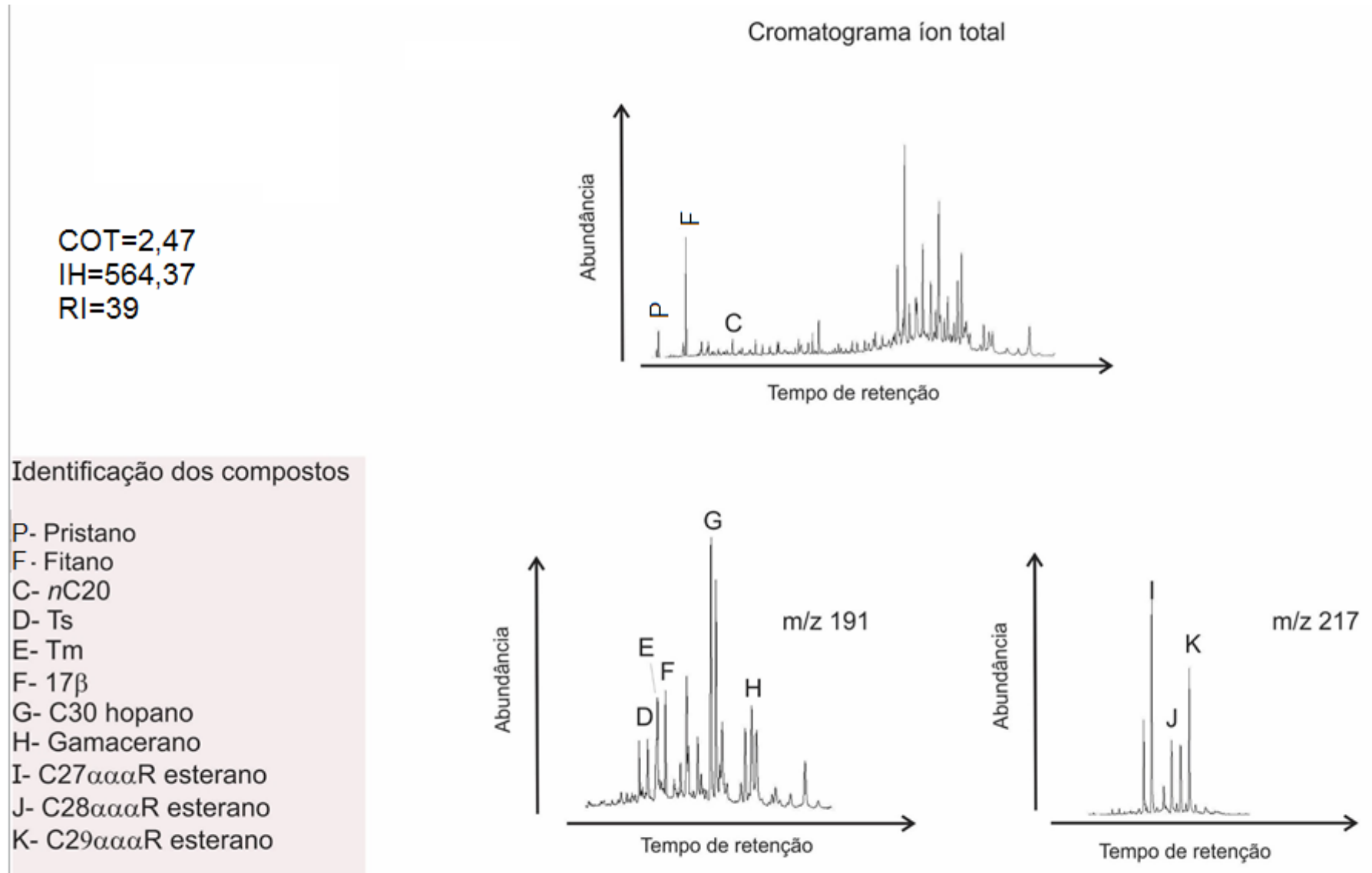
Na base do mesmo observamos ainda uma negativação isotópica, com um aumento na frequência dos ciclos de positivação. Neste intervalo ocorre o principal registro evaporítico da formação. No topo dessa unidade, a deposição de folhelhos e argilitos indica uma retomada na condição de menor restrição ambiental (Figura 09).

Os teores de COT chegam a atingir valores ao redor de 11 % com uma excursão isotópica negativa e valores de IH entre 350 e 450 mg HC/g COT (Figura 09), indicando possivelmente uma nova incursão marinha. A razão esterano/hopano encontrada no topo da unidade é igual a 2,75, que é característica de matéria orgânica marinha (Peters *et al*, , 2005) com a predominância do $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ sobre os demais (Figura 19). Observa-se também a predominância do isoprenoide fitano sobre o pristano além da presença do gamacerano, indicando as condições anóxicas e de hipersalinidade do ambiente deposicional

A quebra isotópica observada nessa unidade é coerente com o arcabouço estratigráfico proposto por Mendes (2007), que identifica uma superfície de descontinuidade no mesmo intervalo.

A caracterização organocomposicional do Furo 1-UN-24-PI, realizada por Azevedo (2013), identificou cistos de dinoflagelados do gênero *subtilasphaera* (microplâncton marinho) em amostras de profundidades correspondentes ao topo da unidade C, corroborando com os dados geoquímicos e isotópicos obtidos no presente estudo.

Figura 19- Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade B (144,80 m)



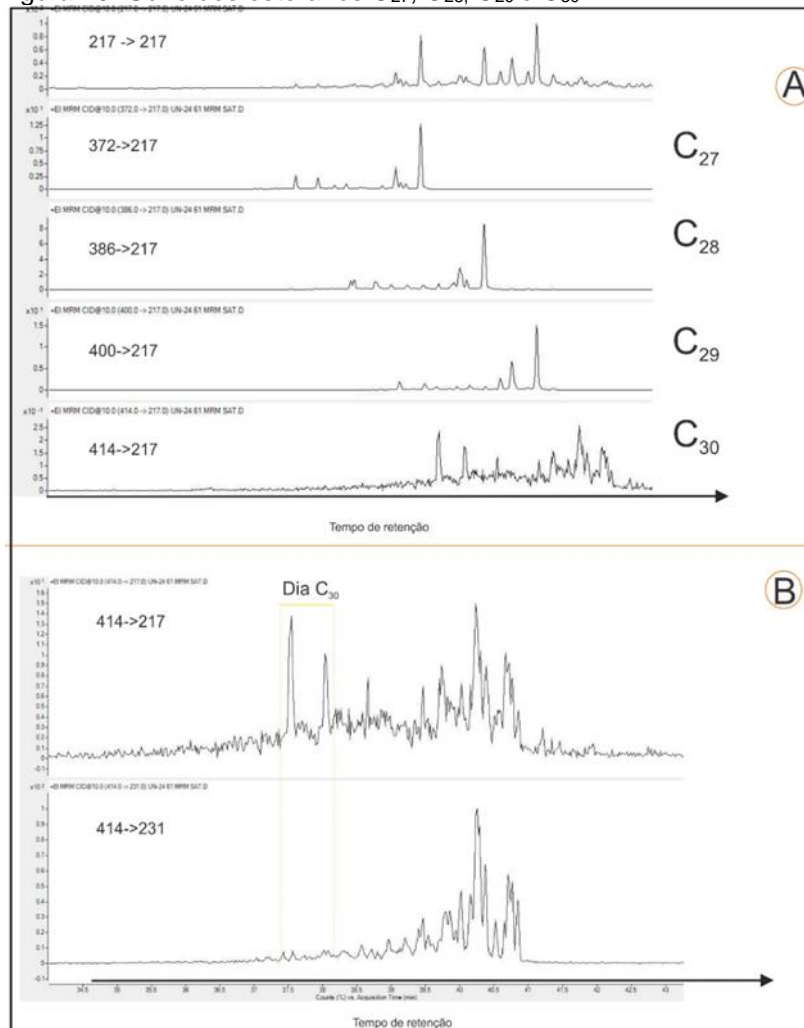
Legenda: Indicadores moleculares (cromatograma íon total, m/z 191 e m/z 217) para a amostra representativa da Unidade C (profundidade 144,80 m)
Fonte: O autor, 2017

A análise a partir das massas específicas (EM/EM) dos compostos que fragmentam no íon 217 m/z permitiu avaliar a série dos esteranos na amostra de profundidade 144,80 m.

Entre os esteranos, os C₃₀ são indicadores característicos para a identificação de paleoambientes marinhos (Moldowan, 1984), sendo raro a sua ocorrência e abundância (Rohrssen *et al*, , 2015). Tal fato e a coeluição com outros compostos dificulta a sua identificação.

A análise das transições com a ocorrência de esteranos e C₃₀ diasteranos, entretanto, sugere que C₃₀ esteranos estejam presentes na amostra analisada (Figura 20).

Figura 20- Série dos esteranos C₂₇, C₂₈, C₂₉ e C₃₀



Legenda Série dos esteranos C₂₇, C₂₈, C₂₉ e C₃₀. Em (A) observa-se a série dos esteranos enquanto em (B) a presença de picos (diasteranos) na transição 414->217 e a ausência desses na transição 414->231 reforçam a identificação do C₃₀ esteroano

Fonte: BASTOS *et al*, 2014

5.4.4 Unidade Químioestratigráfica D

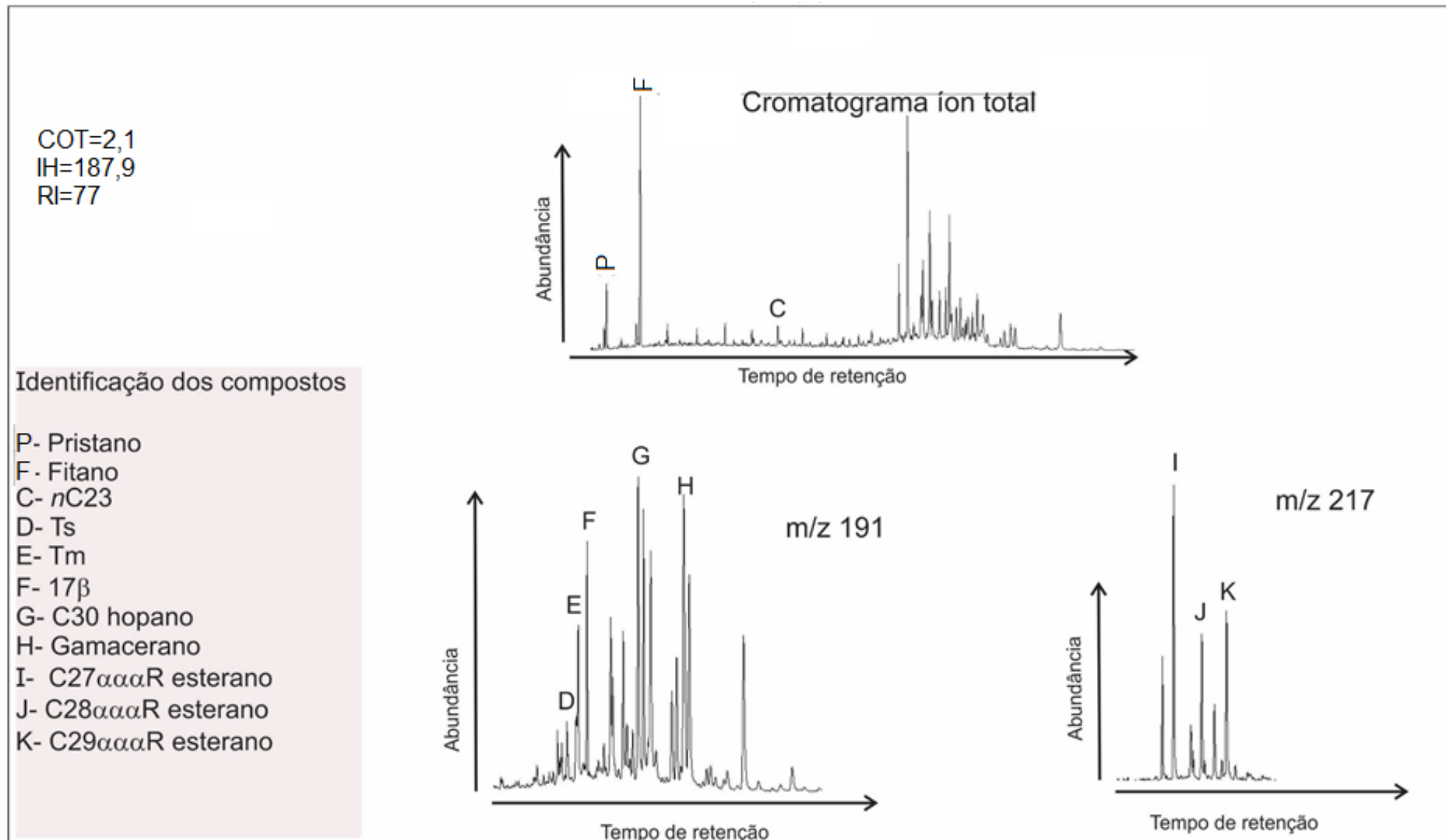
A identificação e descrição do intervalo D no Furo 1-UN-24-PI demonstra que os valores de COT e IH são menores que no intervalo anterior sugerindo condições não favoráveis a preservação da matéria orgânica.

A matéria orgânica dessa unidade apresentou comportamento do tipo III/IV, segundo diagrama de Van Krevelen modificado (Figura 16). Os valores isotópicos apresentam um padrão homogêneo com valores em torno de -26 (‰). Essa unidade parece marcar o fim de um grande ciclo de negatização isotópica que começa em torno de 170,00 metros e vai até 117,00 metros (Figura 09). A excursão isotópica negativa é possivelmente reflexo da composição marinha da matéria orgânica. Tal fato é corroborado pela predominância, em amostras dessa unidade, dos indicadores moleculares esteranos sobre hopanos, sendo que entre os esteranos, predomina o $C_{27} \alpha\alpha\alpha R$, podendo estar relacionado a fitoplâncton marinho (Huang & Meinschein, 1979).

A hipersalinidade do paleoambiente é inferida pela predominância do isoprenoide fitano sobre o pristano e pela presença do terpano gamacerano (Figura 21)

A presença de hopanos indicadores de vegetais terrestres sugerem, entretanto, que possa ter ocorrido influxos de material terrestre no ambiente deposicional (Figura 21).

Figura 21- Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade D (125, 60 m)



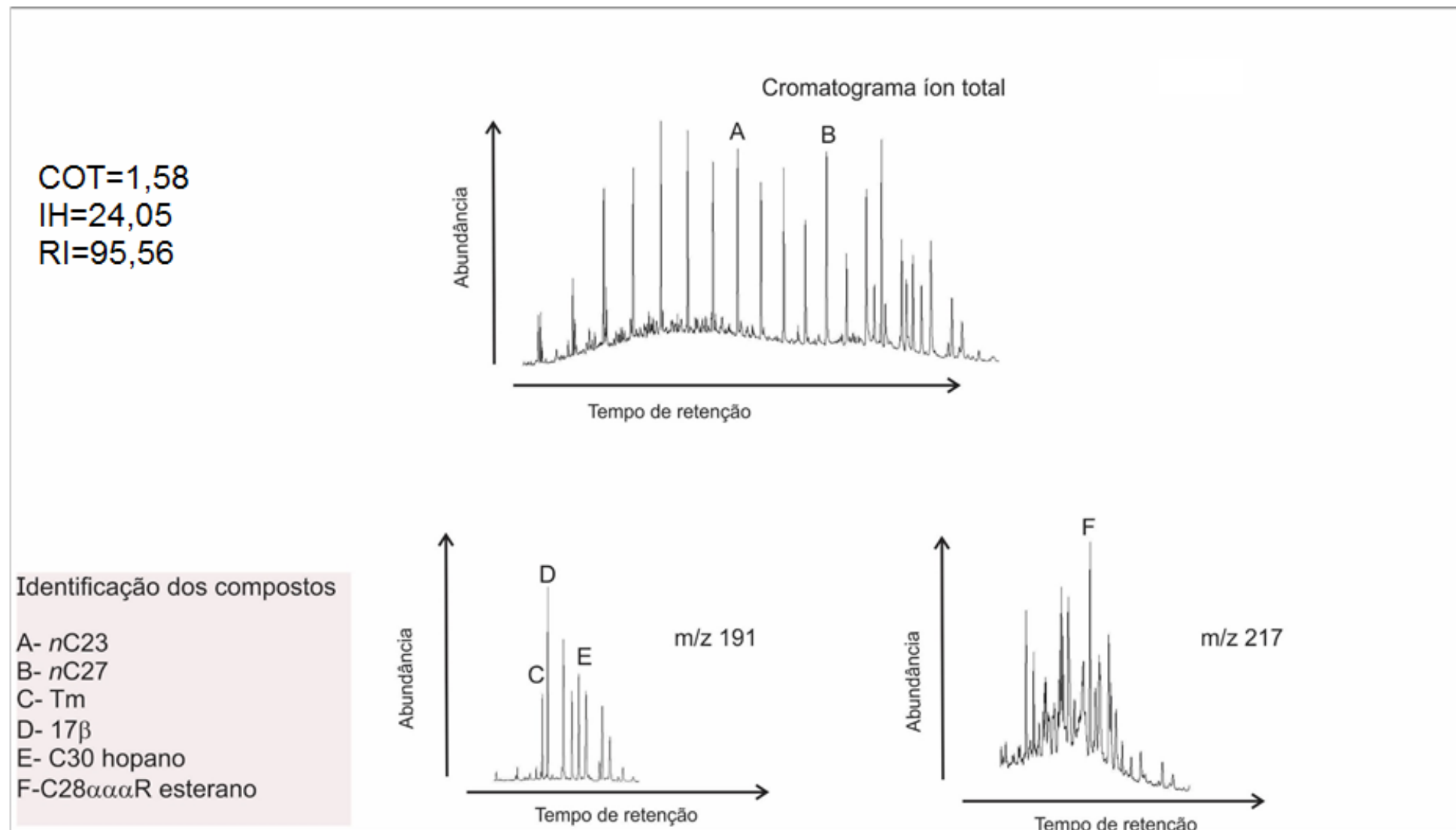
Legenda: Indicadores moleculares (cromatograma íon total, m/z 191 e m/z 217) para a amostra representativa da Unidade D (profundidade 125,60m)
Fonte: O autor, 2017

5.4.5 Unidade Químioestratigráfica E

No intervalo E foram observados os menores valores de COT e IH de toda a seção estudada. A caracterização através do diagrama tipo Van Krevelen aponta para um comportamento da matéria orgânica do tipo IV (Figura 16), oxidada. Os valores isotópicos registram uma quebra que marca o limite das unidades D e E, onde os valores passam a ser ao redor de -24 (‰). Tal mudança no padrão isotópico pode ser reflexo da mudança da composição da matéria orgânica. A presença abundante de alcanos lineares ímpares de alto peso molecular, de hopanos indicadores de vegetais terrestres, e a predominância do esterano $C_{28}\alpha\alpha\alpha R$ (Figura 22), sugerem que possa ter ocorrido influxo de matéria orgânica continental (Huang & Meinschein, 1979; Peters *et al.*, 2005).

Esses indicadores moleculares sugerem, assim, o estabelecimento de um sistema com pouca ou nenhuma influência marinha, propício à presença de algas lacustres (Figura 22). A baixa salinidade também é sugerida pela ausência ou baixa proporção do gamacerano e dos isoprenoide *i*-C25 e *i*-C30. O registro de intercalações arenosas, na unidade E, corrobora, juntamente com os indicadores geoquímicos, para essa hipótese.

Figura 22- Indicadores moleculares para a amostra representativa da Unidade E (100,00 m)



Legenda: Indicadores moleculares (cromatograma íon total, m/z 191 e m/z 217) para a amostra representativa da Unidade E (profundidade 100,00m)
Fonte: O autor, 2017

5.5 Sinal isotópico do Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento essencial para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos nos organismos vivos (Garvin *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2013). A principal fonte na atmosfera, nitrogênio diatômico (N_2), possui uma alta estabilidade devido à ligação tripla entre os dois átomos. Desta forma, os processos metabólicos capazes de transferi-lo para o mundo biótico são específicos e bem definidos, estando à capacidade de converter o N_2 para o Nitrogênio reativo (N_r) restrita a algumas espécies de bactérias e *archaeobactérias* (Galloway *et al.*, 2004).

A conversão entre as diferentes espécies de Nitrogênio ocorre através da amonificação, nitrificação, desnitrificação, *anammox* (oxidação anaeróbica do amônio) e interconversões entre nitrito e nitrato (Stein *et al.*, 2016). As transformações químicas são resultantes de processos microbiais e das condições do meio (Canfield *et al.*, 2010).

Tais processos podem alterar a proporção entre os dois isótopos estáveis de nitrogênio, ^{14}N e ^{15}N , sendo o mecanismo de discriminação denominado fracionamento isotópico (Sigman *et al.*, 2009). Muitos desses processos geram um fracionamento isotópico, cujas assinaturas podem ficar preservadas nas rochas sedimentares (Luo *et al.*, 2016), auxiliando na interpretação da dinâmica da paleosedimentação.

A concentração de oxigênio dissolvido no corpo aquoso influencia no sinal isotópico do Nitrogênio (Quan *et al.*, 2013). Altos valores de ^{15}N geralmente indicam condições subóxicas em que predominam processos de desnitrificação. A transição para um ambiente anóxico ou óxico tende a diminuir o sinal isotópico, enquanto a passagem para um ambiente subóxico tende a positivar o sinal isotópico. No primeiro ambiente, a fixação do nitrogênio seria o processo predominante, enquanto no segundo o processo principal seria a Nitrificação (Quan *et al.*, 2013)

O processo incompleto de desnitrificação na coluna d'água, resultando na produção de N_2 , é predominante em ambientes com baixa concentração de Oxigênio dissolvido (subóxico). A concentração, entretanto, não pode ser expressivamente baixa (anoxia elevada), pois a presença do oxigênio é necessária para dar suporte a produção de Nitrato. Concentrações elevadas de O_2 também não favorecem o

processo de desnitrificação pois tal condição inibe a produção de enzimas necessárias para converter o Nitrato em N_2 . (Quan *et al.*, 2013).

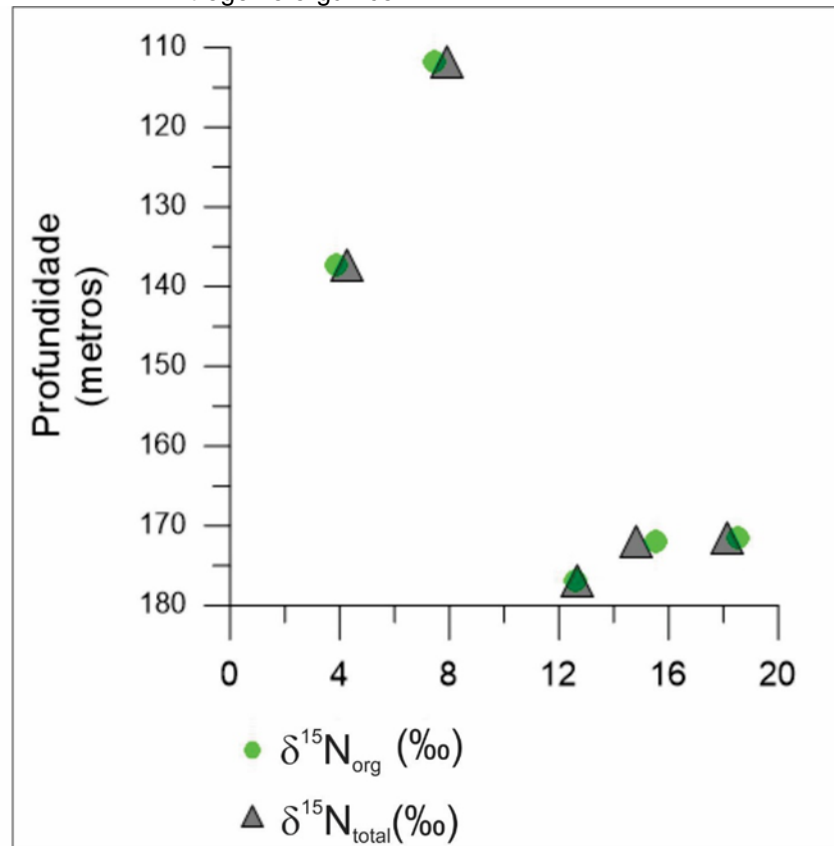
O processo de desnitrificação promove um fracionamento isotópico relativamente expressivo, resultando em um Nitrato residual enriquecido em ^{15}N . O Nitrato residual é utilizado por outros organismos produzindo uma matéria orgânica enriquecida em ^{15}N , cuja o sinal isotópico é preservado no registro sedimentar (Quan *et al.*, 2013; Saitoh *et al.*, 2014).

Outros processos, como a oxidação anaeróbica do Amônio (*Anammox*) e a volatilização da amônia também podem promover um enriquecimento em ^{15}N no Nitrogênio residual. Este último processo é dependente de pH alcalino e pode levar a um fracionamento isotópico expressivo, conforme observado por Talbot & Johannessen (1992) e Stueken *et al.*, (2015). O aumento do pH e temperatura favorecem a dissociação do amônio (NH_4^+) gerando H^+ e $NH_3(gas)$, no qual o Nitrogênio liberado na forma de amônia é preferencialmente o de menor massa ^{14}N , gerando um enriquecimento em ^{15}N na solução residual (Lollar *et al.*, 2012)

5.5.1 Interpretação do sinal isotópico do Nitrogênio no Furo 1-UN-24-PI

A avaliação preliminar do comportamento do sinal isotópico do Nitrogênio em cinco amostras do Furo 1-UN-24-PI (processo descrito na metodologia) mostrou que não houve variação significativa na composição isotópica entre o material acidificado com HCl e Fluclor e o acidificado somente com HCl (rocha total) (Figura 23).

Figura 23 – Comparação do sinal isotópico do Nitrogênio total e Nitrogênio orgânico



Legenda: Comparação do sinal isotópico do Nitrogênio total e Nitrogênio orgânico. Não houve variação significativa demonstrando que o sinal isotópico do nitrogênio total reflete a composição isotópica do nitrogênio da matéria orgânica

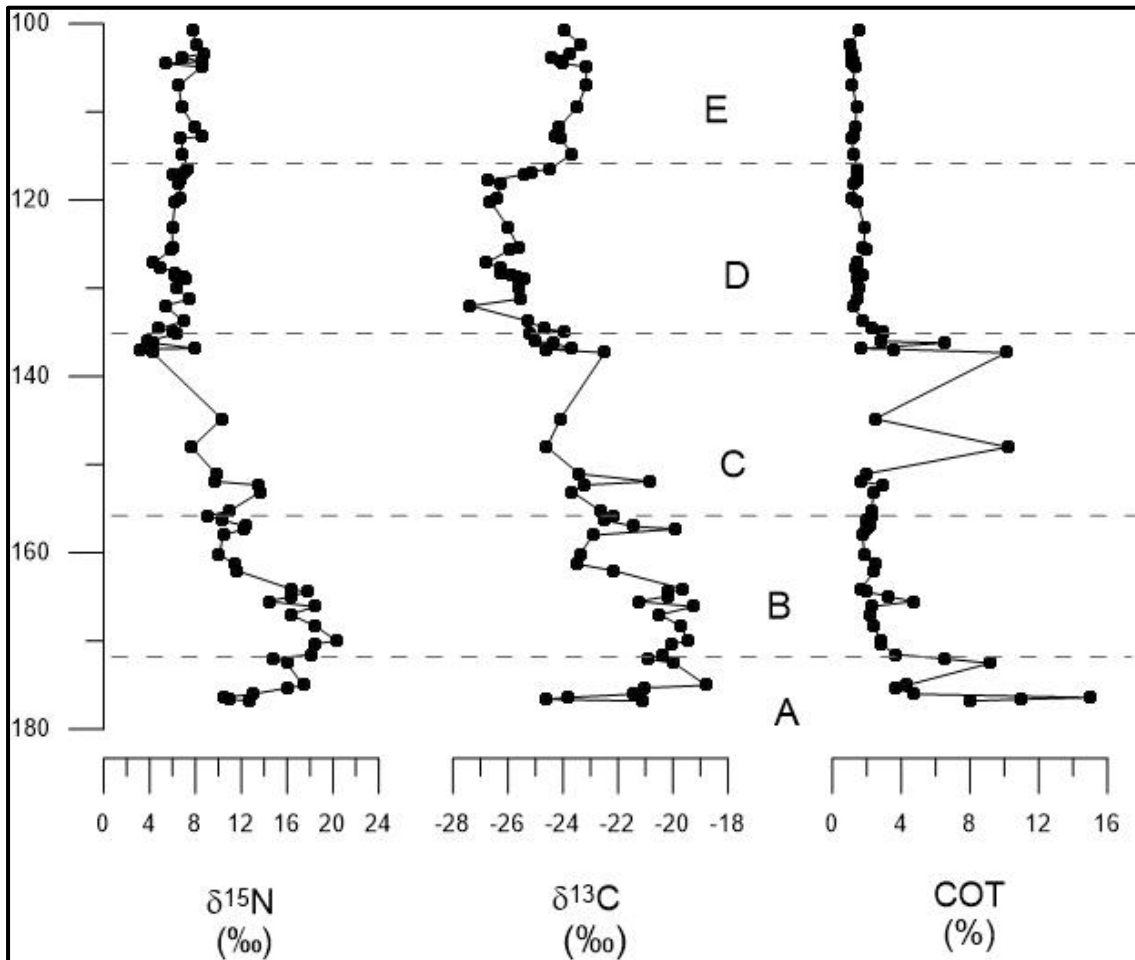
Fonte: O autor, 2017.

Desta forma, assume-se que os resultados obtidos através da análise de amostras pré-acidificadas somente com HCl refletem a composição isotópica do Nitrogênio presente na matéria orgânica, descartando-se assim que os argilominerais possam influenciar significativamente na composição isotópica.

Os valores obtidos, quando comparados aos descritos pela literatura, são significativamente enriquecidos no isótopo de maior massa (^{15}N).

Quando inserimos esses valores no contexto das unidades quimioestratigráficas definidas anteriormente, as unidades A, B e C apresentam valores com maior enriquecimento em ^{15}N , quando comparadas com as unidades D e E (Figura 24).

Figura 24- Variação do sinal isotópico do Nitrogênio no Furo 1-UN-24-PI.



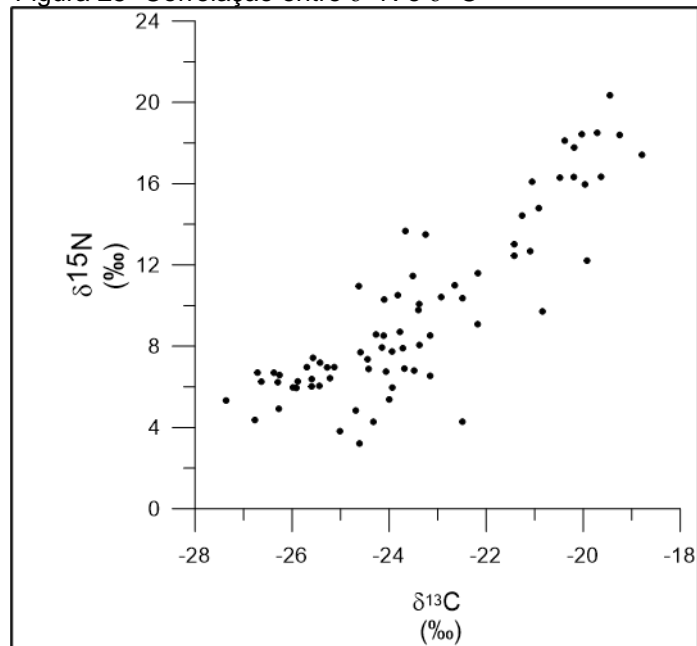
Legenda: Variação do sinal isotópico do Nitrogênio e do carbono orgânico e teores de COT no Furo 1-UN-24-PI. As unidades A, B e C apresentaram um enriquecimento expressivo em ^{15}N comparado as demais unidade

Fonte: O autor, 2017.

Também é possível observar que a variação isotópica do Nitrogênio no Furo 1-UN-24-PI é semelhante à do Carbono.

É possível que os mesmos processos que afetaram a composição isotópica do Carbono orgânico tenham, também, influenciado a composição isotópica do Nitrogênio (Figura25). A excursão positiva observada na transição da unidade A/B pode estar relacionada a processos de volatilização da amônia.

A instalação de um ambiente restrito em que possivelmente houve um aumento de temperatura (períodos de balanço hídrico negativo) pode ter favorecido esse processo, que inicialmente favorece a volatilização da amônia com nitrogênio de massa mais leve, gerando um enriquecimento em ^{15}N no corpo aquoso, que é incorporado a biomassa.

Figura 25- Correlação entre $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ 

Legenda: Correlação entre $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$. É possível observar que o enriquecimento em ^{15}N está associado ao enriquecimento em ^{13}C

Fonte: O autor, 2017.

Além do aumento de temperatura, o aumento do pH também favorece a volatilização da amônia (NH_3). A alta proporção de isoprenoides *i*-C25 e *i*-C30 são observadas nas amostras das três unidades e segundo Wang (1998) são indicadores de alcalinidade.

A volatilização da amônia, entretanto, deve ter ocorrido juntamente com outros processos que são capazes de alterar a composição isotópica do Nitrogênio.

As condições subóxicas/anóxicas do paleoambiente foram apontadas pelos indicadores moleculares. Nessas condições, preferencialmente, ocorrem os processos de desnitrificação e oxidação anaeróbica da amônia.

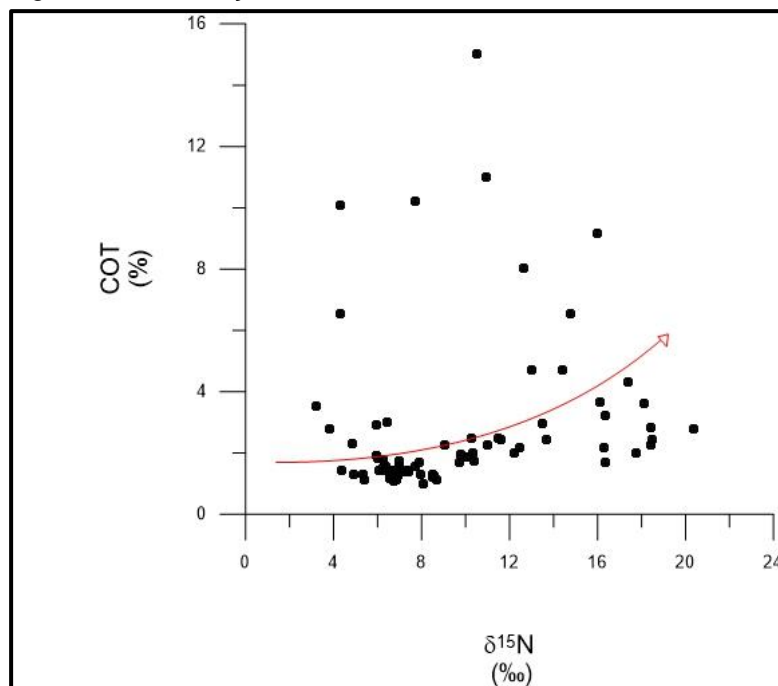
A desnitrificação ocorre em zonas subóxicas onde há disponibilidade de nitrato no paleoambiente. O processo incompleto de desnitrificação, gerando o gás N_2 , pode ter contribuído para o enriquecimento em ^{15}N do corpo aquoso gerando uma biomassa enriquecida em ^{15}N .

Por ser um nutriente limitante, é possível que a variação da concentração de nitrato no paleoambiente tenha influenciado a variação na bioprodutividade, como ocorre em zonas com baixa concentração de oxigênio (*OMZ- oxygen minimum zone*) (Canfield *et al.*, 2010).

A correlação entre $\delta^{15}\text{N}$ e COT aponta, de forma geral, para uma relação direta entre o enriquecimento em ^{15}N e o aumento no teor de COT (Figura 25).

A nitrato redução, portanto, pode ter ocorrido no paleoambiente através do processo incompleto de desnitrificação sendo um registo da atividade metabólica dos organismos anaeróbicos no paleoambiente da Formação Codó.

Figura 26 - Correlação entre COT e $\delta^{15}\text{N}$.



Legenda: Correlação entre COT e $\delta^{15}\text{N}$ para amostras do Furo 1-UN-24-PI. A seta vermelha indica uma tendência de aumento do COT com a positividade isotópica. A concentração de nitrato no paleoambiente pode ter favorecido processos de desnitrificação (incompleta) condicionando a bioprodutividade.

Fonte: O autor, 2017.

Outro processo comumente observado em zonas subóxicas é a oxidação do amônio e pode também ter ocorrido no paleoambiente da Formação Codó.

Não é possível, entretanto, apontar qual dos dois processos (desnitrificação ou oxidação do amônio) teria predominado no paleoambiente.

A identificação da composição isotópica específica de cada um dos indicadores moleculares pode ajudar na interpretação e, assim, permitir apontar o processo que possivelmente predominou no paleoambiente.

5.6 Modelo deposicional

Com base no estudo realizado, o melhor modelo para explicar a deposição da Formação Codó, talvez esteja baseado no conceito inicialmente proposto por Rezende & Pamplona (1970). Estudando as bacias naquela região, os autores propuseram a existência de uma bacia epicontinental do Maranhão, de natureza marinha restrita. A interpretação dada por Rodrigues (1995) também apontou para um ambiente deposicional restrito onde a contribuição marinha foi evidenciada através dos dados geoquímicos, entre eles a presença marcante de C₃₀ esteranos (C30-24n-propilcolestano) e do dinoestero (C30 4-metilcolestano). Essa interpretação para o modelo deposicional não condiciona a individualização da Sequência Cretácea como uma nova bacia deposicional, associando a mesma ao último ciclo sedimentar da Bacia do Parnaíba.

Em estudo anterior Mendes (2007), através de uma análise estratigráfica, encontrou bivalves em um intervalo muito restrito no topo do Furo 1-UN-24-PI. Esses estavam associados a conchas de ostracodes e pelecípodes que apresentavam precipitação de carbonatos com franjas de isópacas marinhas em torno de suas carapaças. Essa, segundo o autor, seria a única evidência faciológica da presença de um ambiente marinho na Formação Codó. O autor propõe um modelo de lago que apresenta em determinado momento características litorâneas em um sistema lagunar.

Azevedo (2013), através de estudos palinofaciológicos e biomarcadores utilizando amostras do Furo 1-UN-24-PI, caracterizou o sistema deposicional da Formação Codó como lacustre com incursões marinhas.

No presente estudo, propõe-se que a deposição da Formação Codó tenha ocorrido em um modelo de golfo em condições semiáridas onde, em função das variações climáticas ocorridas no Cretáceo e da variação relativa do nível do mar, ocorreram períodos de restrição ambiental gerando balanços hídricos negativos resultando na deposição dos evaporitos.

Desse modo, não se trata de um ambiente francamente marinho, mas sim de incursões marinhas que podem ter atingido grandes porções do continente. Esse modelo é suportado, também, por estudos anteriores que propõem que durante o Aptiano/Albiano um *seaway* vindo do norte (mar de Tethys) possa ter atingido a região

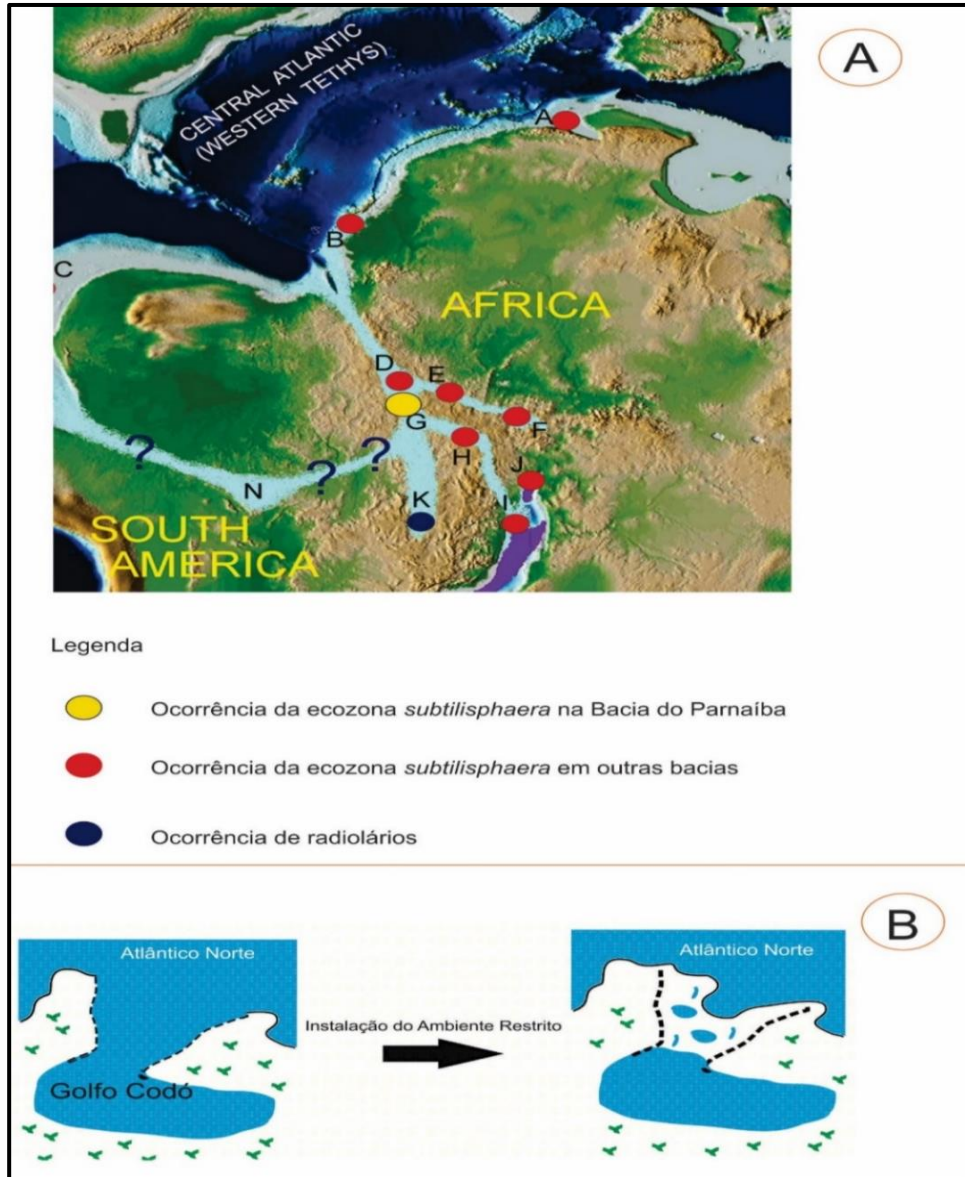
nordeste sendo o registro de tal incursão encontrado nas bacias de São Luís, Parnaíba, Araripe, Tucano, Sergipe e Camamu (Arai, 2014). Períodos de conectividade entre as bacias do Parnaíba, Araripe e Sergipe-alagoas no início do Cretáceo também são sugeridos por Lindoso *et al*, (2016).

Com base nas evidências que apontam que a influência marinha não está restritas à Bacia do Parnaíba, tendo essa afetado uma ampla extensão do continente, o termo Golfo talvez seja mais apropriado em relação à laguna ou lago. A presença de material orgânico derivado de vegetais terrestres não impossibilita tal interpretação para a Formação Codó e não condiciona a deposição a um contexto lacustre. Material orgânico derivado de vegetais terrestres é encontrado, por exemplo, em sedimentos do Golfo do México (Hedges, 1976). O caminho inicial do “Golfo Codó” poderia ser o mesmo descrito por Arai (2009; 2014) (Figura 27).

Após a instalação do Golfo, as variações do nível de base associadas à alta taxa de evaporação teriam controlado as condições de restrição do ambiente.

Primeiro, a elevação do nível de base e consequente incursão marinha na bacia permitiria a deposição dos folhelhos (*Black Shales*) com elevados teores de COT (Unidade A). A entrada de influxo terrestre, entretanto, diluiria a matéria orgânica de origem marinha e promoveria uma sedimentação transicional (sedimentos marinhos e continentais) (Unidade B). A alta taxa de evaporação que ocorreu possibilitaria a precipitação dos evaporitos intercalados com as margas, em condições de restrição acentuada (Unidade C). Com o aumento do nível de base, ocorreu uma nova deposição de folhelhos e argilitos, em condições de salinidade normal (Unidade D). Posteriormente, teve lugar outro ciclo de diluição da matéria orgânica com predomínio de sedimentos continentais (Unidade E) (Anexo 4).

Figura 27 – Seaway proposto por Arai (2014) e modelo de golfo com períodos de restrição proposto no presente estudo



Legenda: A - Seaway que teria ocorrido as bacias de São Luís, Parnaíba, Araripe e Sergipe (Arai, 2009). Os pontos em vermelho representam a ocorrência da Ecozona Subtilisphaera em diferentes bacias e em amarelo na Bacia do Parnaíba (Arai, 2014). B - Modelo do Golfo Codó proposto no presente estudo. Após a incursão marinha teria ocorrido a instalação de um ambiente restrito.

Fonte: BASTOS et al (2014)

CONCLUSÕES

A interpretação integrada de todos os dados permitiu propor um modelo deposicional para a Formação Codó. Toda a interpretação foi baseada em dados geoquímicos, isotópicos e litológicos, demonstrando que a deposição ocorreu em um golfo marcado por períodos de restrição ambiental, gerando condições de hipersalinidade e anoxia, demonstradas pelas variações da composição da matéria orgânica no registro sedimentar.

Ciclos de positivamente isotópicas foram identificados e relacionados, principalmente, às variações de CO₂ dissolvido resultantes do balanço hídrico negativo. As excursões isotópicas negativas bem marcadas ao longo da seção estudada auxiliaram na interpretação das incursões marinhas, demonstrando que no Furo 1-UN-24-PI pode ter ocorrido uma contribuição marinha, sendo a mesma não restrita ao topo da formação. A identificação, em baixa proporção, do C₃₀ esterano, associada a valores isotópicos negativos, corrobora com a hipótese de influência marinha e confirma os dados organocomposicionais de outros estudos (Neves, 2006; Azevedo, 2013), que encontraram em níveis próximos do mesmo furo cistos de dinoflagelados marinhos.

Dados de biomarcadores apontaram, através da relação entre os isoprenoides pristano e fitano e da presença do terpano Gamacerano, para condições deposicionais de hipersalinidade e anoxia. A presença dos isoprenoides pentametilicosano (*i*-C₂₅) e esqualano (*i*-C₃₀) sugere a atividade de *archaeobacterias* halofílicas no paleoambiente, sendo essa mais uma evidência das condições hipersalinas do mesmo. A avaliação dos indicadores moleculares corrobora com os dados de Rodrigues (1995).

Os dados de isótopos estáveis de Nitrogênio total apontam para a atividade metabólica de organismos anaeróbicos através dos processos de desnitrificação e oxidação do amônio.

A condição paleoambiental de momentos de balanço hídrico negativo, onde houve aumento da temperatura, pode ter condicionado e influenciado os processos de volatilização da amônia, gerando, juntamente com os processos metabólicos dos organismos anaeróbicos, o enriquecimento em ¹⁵N.

O modelo de golfo, proposto no presente estudo, permitiria explicar as variações geoquímicas observadas bem como agrupar todas as fácies descritas em um mesmo contexto deposicional.

REFERÊNCIAS

- ALBRECHT, P.; VANDENBROUCKE, M.; MANDENGUE, M. Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 791-799, 1976.
- ALMEIDA, F. F. M. de; BRITO NEVES, B. B. de; CARNEIRO, C. D. R. The origin and evolution of the South American Platform. **Earth-Science Reviews**, v. 50, p. 77 – 111, 2000.
- ANTONIOLI, L. **Estudo Palinocronoestratigráfico da Formação Codó-Cretáceo Inferior do Nordeste Brasileiro**. 2001. 265f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.
- ANTONIOLI, L.; ARAI, M. O registro da Ecozona Subtilisphaera na Formação Codó (Cretáceo Inferior da Bacia do Parnaíba, Nordeste do Brasil): seu significado paleogeográfico. **6 Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil**, 2002.
- ARAI, M.; Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano: Um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro v. 17, n. 2, p. 331-351, maio/nov. 2009.
- ARAI, M. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44(2), p. 339-350, 2014
- ARAÚJO, L.M. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas seqüências deposicionais Irati. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2 v., 307 pp, 2001.
- AZEVEDO, S., M., L. **Caracterização organocomposicional e maturação térmica de uma seção sedimentar da Formação Codó, Bacia do Parnaíba, Brasil**; 2013; Trabalho de Conclusão de Curso; (Graduação em Geologia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Fundação COPPETEC, 2013.
- BAHNIUK, A. M.; ANJOS, S.; FRANÇA, A. B.; MATSUDA, N.; EILER, J.; MCKENZIE, J. A.; VASCONCELOS, C. Development of microbial carbonates in the Lower Cretaceous Codó Formation (north-east Brazil): Implications for interpretation of microbialite facies associations and palaeoenvironmental conditions. **Sedimentology**, v. 62(1), p. 155-181, 2015.
- CANFIELD, D. E., GLAZER, A. N.; FALKOWSKI, P. G. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. **science**, 330(6001), 192-196, 2010.

CASTRO, D.L.; FUCK, R.A.; PHILLIPS, J.D., VIDOTTI, R.M.; BEZERRA, F.H.R.; DANTAS, E.L. Crustal structure beneath the Paleozoic Parnaíba basin revealed by airborne gravity and magnetic data, Brazil. *Tectonophysics* 614, 128–145, 2014.

CHEN, Z., LIU, X., GUO, Q., JIANG, C., & MORT, A. Inversion of source rock hydrocarbon generation kinetics from Rock-Eval data. *Fuel*, 194, 91-101, 2017.

DEAN, W. E.; ARTHUR, M. A.; CLAYPOOL, G. E. Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter: Source, diagenetic, or environmental signal?. **Marine Geology**, v.70(1), p. 119-157, 1986.

ERBACHER, J., HEMLEBEN, C., HUBER, B. T., & MARKEY, M.. Correlating environmental changes during early Albian oceanic anoxic event 1B using benthic foraminiferal paleoecology. **Marine Micropaleontology**, 38(1), 7-28, 1999.

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J.L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P. & PAULET, J. Méthod rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. **Rev. Inst. Français Pétrol.**, v. 32, n, 1, p. 23-43, 1977.

FERNANDES, G.; DELLA PIAZZA, H. D. O. Potencial Oleogenítico da Formação Codó. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 21, p. 3–16, 1978.

FREEMAN, K.H. & HAYES, J.M. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO_2 levels. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 6, p. 185-198, 1992.

FU JIAMO; GUOYING, S.; PINGAN, P.; BRASSELL, S.C.; EGLINTON, G.; JIGANG, J. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in china. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 119-126, 1986.

GARVIN, J., BUICK, R., ANBAR, A. D., ARNOLD, G. L., & KAUFMAN, A. J. Isotopic evidence for an aerobic nitrogen cycle in the latest Archean. **Science**, 323(5917), 1045, 2009.

GALLOWAY, J. N., DENTENER, F. J., CAPONE, D. G., BOYER, E. W., HOWARTH, R. W., SEITZINGER, S. P.; KARL, D. M. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70(2), 153-226, 2004.

GÓES, A. M. O.; FEIJÓ, F. J.; Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 8, p.57–67, 1994.

HAYES, J.M. Factor controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. **Marine Geology**, v. 113, p. 111-125, 1993.

HEDGES, J. I., & PARKER, P. L. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.40(9), p. 1019-1029, 1976.

- HOLLANDER, D. & MCKENZIE, J.A. CO₂ control on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: a paleo-CO₂ barometer. **Geology**, v. 19, p. 929-932, 1991.
- HOLLANDER, D.J., MCKENZIE, J.A.; HSU, K.L.; HUC, A.Y. Application of a eutrophic lake model to the origin of ancient organic-carbon-rich sediments. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 7, p. 157-179, 1993.
- HUANG, W. Y.; MEINSCHEIN, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et cosmochimica acta**, 43(5), 739-745, 1979.
- KUYPERS, M. M., BLOKKER, P., ERBACHER, J., KINKEL, H., PANCOST, R. D., SCHOUTEN, S., & DAMSTÉ, J. S. S. Massive expansion of marine archaea during a mid-Cretaceous oceanic anoxic event. **Science**, 293(5527), 92-95, 2001.
- KUYPERS, M. M., BLOKKER, P., HOPMANS, E. C., KINKEL, H., PANCOST, R. D., SCHOUTEN, S., & DAMSTE, J. S. S. Archaeal remains dominate marine organic matter from the early Albian oceanic anoxic event 1b. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 185(1), 211-234, 2002.
- LIMA, E.A.A.; LEITE, J.F. **Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba: Integração Geológica-metalogenética**. Recife, DNPM/CPRM. p. 437, 1978.
- LINDOSO, R. M.; CARVALHO, I. D. S.; MENDES, I. D. Um isópode da Formação Codó (Aptiano da Bacia do Parnaíba), Nordeste do Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, 43(1), 16-21, 2013.
- LINDOSO, R. M.; MAISEY, J.; CARVALHO, I. D. S. Ichthyofauna from the Codó Formation, Lower Cretaceous (Aptian, Parnaíba Basin), Northeastern Brazil and their paleobiogeographical and paleoecological significance. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 447, p 53-64, 2016.
- LOLLAR, B. S., LI, H., WORTMANN, U. G.; LACRAMPE-COULOUME, G. Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for –NH₃ (aq)–NH₃ (gas) systems at 20–70° C and pH of 2–13: Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 280-296, 2012.
- LUO, G., ALGEO, T. J., ZHAN, R., YAN, D., HUANG, J., LIU, J.; XIE, S.. Perturbation of the marine nitrogen cycle during the Late Ordovician glaciation and mass extinction. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 448, 339-348, 2016.
- MAISEY, J. G. Continental break up and the distribution of fishes of Western Gondwana during the Early Cretaceous. **Cretaceous Research**, v. 21(2), p. 281-314, 2000.

MALLORY, F.B.; GORDON, J.T.; CONNER, R.L. The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 1462-1363, 1963.

MENDES, M. **Análise estratigráfica do intervalo Formacional Grajaú-Codó (Aptiano) da Bacia do Parnaíba, NE do Brasil**. 2007. 214f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

MELLO, R.M.; MAXWELL, J.R. Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in Brazilian continental margin. In: KATZ, B.J. (ed.). **Lacustrine Basin Exploration-Case Studies and Modern Analogs**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, p. 77-99 (AAPG Memoir, 50), 1990.

MELLO, M.R.; KOUTSOUKOS, E.A.M.; SANTOS NETO, E.V.; TELLES JR, A.C. Geochemical and micropaleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins. In: KATZ, B.J. & PRATT, L.M. (eds.). **Source rocks in a sequence stratigraphic framework**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, p. 17-35 (AAPG Studies in Geology, 37), 1993.

MELLO, R.M.; TELNAES, N.; MAXWELL, J.R. The hydrocarbon Source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. In: HUC, A.Y. (ed.). **Paleogeography, paleoclimate and source rocks**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, p. 233-272 (AAPG Memoir, 40), 1995.

MESNER, J. C.; WOOLDRIDGE, L. C. P. Estratigrafia das bacias paleozóica e cretácea do Maranhão. Rio de Janeiro, **Boletim Técnico PETROBRAS**, 7(2): 137–164, 1964.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 213–250, 1997.

MOLDOWAN, J. M. C₃₀-steranes, novel markers for marine petroleums and sedimentary rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 2767–2768, 1984.

NEVES, I. A. Caracterização Paleoambiental da Formação Codó, Bacia do Parnaíba, Através de Técnicas Palinofaciológicas. In: **Congresso Brasileiro de Geologia, 2006, Aracaju. XLIII Congresso Brasileiro de Geologia**, 2006.

OLIVEIRA, D.C.; MOHRIAK, W.U. Jaibaras trough: an important element in the early tectonic evolution of the Parnaíba interior sag basin, Northern Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, v. 20. p. 351-383, 2003.

PAZ, J. D. S.; ROSSETTI, D. F. Reconstrução paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajaú, MA. In: ROSSETTI, D. F.; GOES, A. M.; TRUCKENBRODT, W. (Ed.). **O cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2001. p. 77-100.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, Volume 2** 2nd edition, Cambridge: Cambridge University Press, 2005.700 pp.

QUAN, T. M., ADIGWE, E. N., RIEDINGER, N.; PUCKETTE, J. Evaluating nitrogen isotopes as proxies for depositional environmental conditions in shales: Comparing Caney and Woodford Shales in the Arkoma Basin, Oklahoma. **Chemical Geology**, 360, 231-240, 2013.

RAVEN, J.A. & JOHNSTON, A.M. Mechanisms of inorganic-carbon acquisition in marine phytoplankton and their implications for the use of other resources. **Limnology and oceanography**, v. 36, p. 1701-1714, 1991.

REZENDE, W. M.; PAMPLONA, H. R. P. Estudo do desenvolvimento do Arco Ferrer-Urbano Santos. Boletim Técnico da Petrobras n. 13 (1/2), p. 5-14, 1970.

RODRIGUES, R. **A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba**. 1995. 225f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre, 1995.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; ALFERES, C. L. F.; BERGAMACHI, S. Carbon isotope stratigraphy of organic matter; Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin. In: **VII SSAGI - South American Symposium on Isotope Geology**, 2010, Brasília.

ROHRSEN, M.; GILL, B. C.; LOVE, G. D. Scarcity of the C₃₀ sterane biomarker, 24-n-propylcholestane, in Lower Paleozoic marine paleoenvironments. **Organic Geochemistry**, v.80, p.1-7, 2015.

SAITOH, M., UENO, Y., ISOZAKI, Y., NISHIZAWA, M., SHOZUGAWA, K., KAWAMURA, T.; MATSUO, M.. Isotopic evidence for water-column denitrification and sulfate reduction at the end-Guadalupian (Middle Permian). **Global and Planetary Change**, 123, 110-120, 2014.

SCHOELL, M.; HWANG, R.J.; CARLSON, R.M.K.; WELTON, J.E. Carbon isotopic composition of individual biomarkers in gilsonites. (Utah). **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 6/7, p. 673-683, 1994.

SIGMAN, D. M., KARSH, K. L.; CASCIOTTI, K. L. Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the ocean. **Encyclopedia of Ocean Science**, 4138-4153, 2009.

STEIN, L. Y.; KLOTZ, M. G. The nitrogen cycle. *Current Biology*, 26(3), R94-R98, 2016.

STÜEKEN, E. E., BUICK, R., & SCHAUER, A. J. Nitrogen isotope evidence for alkaline lakes on late Archean continents. *Earth and Planetary Science Letters*, 411, 1-10, 2015.

SCHWARK, L.; VLIEX, M.; SCHAEFFER, P. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). **Organic**

Geochemistry, v. 29, n. 8, p. 1921-1952, 1998.

TALBOT, M. R.; JOHANNESSEN, T. A high resolution palaeoclimatic record for the last 27,500 years in tropical West Africa from the carbon and nitrogen isotopic composition of lacustrine organic matter. **Earth and Planetary Science Letters**, 110(1-4), 23-37, 1992.

TEN HAVEN, H.L.; DE LEEUW, J.W.; PEAKMAN, T.M.; MAXWELL, J.R. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 853-855, 1986.

TEN HAVEN, H.L.; DE LEEUW, J.W.; RULLKÖTTER, J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as palaeoenvironmental indicator. **Nature**, v. 330, p. 641-643, 1987.

TEN HAVEN, H.L.; ROHMER, M.; RULLKÖTTER, J.; BISSERET, P. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane occurs ubiquitously in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 3073-3079, 1989.

TISSOT, B. P., & WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. Springer Science & Business Media, 1984.

VAZ, P.T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W.A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 253-263, 2007.

VOLKMAN, J. K. MAXWELL, J.R. Acyclic isoprenoids as biological markers: In: JOHNS, R.B. (ed.). **Biological markers in the sedimentary record**. New York: Elsevier, p. 1-42, 1986.

WANG, R. (1998). Acyclic isoprenoids—molecular indicators of archaeal activity in contemporary and ancient Chinese saline/hypersaline environments. *Hydrobiologia*, 381(1-3), 59-76, 1998.

WANG, X., SHI, X., TANG, D., & ZHANG, W. Nitrogen Isotope Evidence for Redox Variations at the Ediacaran-Cambrian Transition in South China. **The Journal of Geology**, 121(5), 489-502, 2013.

WAPLES, D.W. & MACHIYARA, T. Biomarkers for geologists - a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. **Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 91 p. (AAPG Methods in Exploration, 9)**,